

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED IN ACCORDANCE WITH THE PATENT
COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property

Organization
International Office

[WIPO logo]

[bar code]

PCT

(10) International Publication No.:

WO 02/090397 A1

(43) Date of International Publication:
November 14, 2002 (11/14/2002)

(51) Int.Cl.⁷:

C08F 8/00, 2/38, C08C 19/30

(21) International Appl. No.: PCT/FR02/01537

(22) Filed: May 3, 2002 (5/3/2002)

(25) Language of Filing: French

(26) Language of Publication: French

(30) Foreign Application Priority Data

60/288,844 May 4, 2001 (5/4/2001) US

60/288,846 May 4, 2001 (5/4/2001) US

01/11496 September 5, 2001 (9/5/2001) FR

(71) Applicant (for all designated states except the
US): RHODIA CHEMIE [FR/FR]; 26 quai
Alphonse Le Gallo, F-92512 Boulogne Billancourt
Cedex (FR).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for the US):

WILCZEWSKA, Zofia, Agnieszka [PL/PL];

Warszawska 72/36, PL-15-078 Bialystok (PL).

DESTARAC, Mathias [FR/FR]; 64, boulevard du
Port Royal, F-75005 Paris (FR). ZARD, Samir

[FR/FR]; 6, impasse des 4 Vents, F-91190 Gif-sur-
Yvette (FR). KALAI, Chakib [TN/FR]; 5, rue des

Suisses, F-75014 Paris (FR). MIGNANI, Gérard

[FR/FR]; 2, avenue des Frères Lumière, F-69008

Lyon (FR). ADAM, Hervé [FR/US]; 75, Fair

Acres Court, Princeton, NJ 08540 (US).

(74) Agents: BERNASCONI, Jean *et al.*; Cabinet
Lavoix, 2, Place d'Estienne d'Orves, F-75441
Paris Cedex 09 (FR).

(81) Designated States (*national*): AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE,
SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ,
MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Published

- With an international research report
- Wholly in electronic form (except for the present
cover page), and available upon request from the
International office.

Concerning the two-letter codes and other
abbreviations, please refer to the "Explanatory notes
relating to codes and abbreviations" at the beginning of
each regular issue of the PCT Gazette

(54) Title: PROCEDURE FOR THE RADICAL REDUCTION OF DITHIOCARBONYL
OR DITHIOPHOSPHORYL GROUPS IN A POLYMER

(57) Abstract: The invention relates to a procedure for preparing a polymer, which procedure includes a step that consists of placing in contact: (A) at least one living organic polymer having, at the end of its chain, at least one reactive dithiocarbonyl or dithiophosphoryl group; (B) at least one source of free radicals; and (C) at least one organic compound carrying a labile hydrogen atom, whereby the dithiocarbonyl or dithiophosphoryl group that is present in the said living organic polymer is replaced by a hydrogen atom.

[bar code]

WO 02/090397 A1

PROCEDURE FOR THE RADICAL REDUCTION OF DITHIOCARBONYL OR DITHIOPHOSPHORYL GROUPS IN A POLYMER

The present invention relates to a procedure for the radical reduction of dithiocarbonyl or dithiophosphoryl groups in a polymer, which procedure is based on living radical polymerization and which provides, in particular, access to polymers have a controlled architecture, and, specifically, sequenced copolymers, that have no such dithiocarbonyl or dithiophosphoryl groups.

In the present descriptive specification, unless otherwise indicated, the term "polymer" refers, in the broadest sense, to both homopolymers and copolymers. The polymers may consist of polymers (i.e., homopolymers) or copolymers (i.e., statistical, diblock, triblock, hybrid, star, or hyper-branched copolymers).

More specifically, as used with regard to the invention, the term "controlled-architecture polymer" refers to a polymer based on two or more monomers, in which polymer the position of the said constituent monomers is controlled.

The term "sequenced polymer" (or "block copolymer"), as used with regard to the invention, refers to a copolymer having at least two successive chain links (blocks) consisting of monomers with different chemical constitutions. Each of the blocks that are present may consist of a homopolymer or a copolymer obtained from a mixture of ethylenically unsaturated monomers. In the latter case, the block may, in particular, be a statistical copolymer. Thus, the block copolymers within the context of the invention may include two blocks, each of which in turn consists of statistical copolymers. In this case, the ethylenically unsaturated monomers are such that the resulting blocks are of different kinds. The term "blocks are of different kinds" refers to either blocks consisting of monomers of different kinds, or blocks consisting of monomers of the same kind that are present in different quantities.

Controlled-architecture polymers, such as (for example) sequenced polymers, are customarily prepared through ionic polymerization. However, this type of polymerization has the disadvantage of allowing only the polymerization of certain types of apolar monomers, such as styrene or butadiene. Moreover, ionic polymerization usually entails severe

operational constraints, including, in particular, a reaction mixture that is notably free from impurities, and operating temperatures that are often below room temperature, in order to minimize the occurrence of parasitic reactions.

Such constraints are not present in radical polymerization, which also has the advantage of being employable within the context of the polymerization of other types of monomers. Consequently, radical polymerization is rapidly attracting interest within the context of the preparation of controlled-architecture polymers consisting of sequenced copolymers.

Nevertheless, in a conventional radical polymerization reaction, the reactivity of the growing macroradicals is usually non-selective, and the chains are usually terminated irreversibly via coupling or dismutation. Consequently, in radical polymerization, it is usually very difficult to control the structure of the resulting chains. In particular, it is extremely difficult to obtain polymers with functional groups at the ends of chains. In the most general case, this difficulty limits the options for obtaining sequenced copolymers.

In order to overcome these difficulties, specific radical polymerization procedures have recently been developed, in which the growing polymer chains and the final chains are functionalized by terminal groups that can be rendered reactive in the form of free radicals, by means of reversible termination or transfer reactions.

This type of specific radical polymerization is usually referred to as “controlled” or “living” radical polymerization. These names are based on the fact that the presence of the reactive terminal groups described hereinabove induces the presence of equilibria between functionalized species (known as “dormant” species) and active species (the free radicals). As a result, it becomes possible to control the growth of the polymer chains (thereby obtaining mass distributions within a narrow range and control of the mean molecular weight, particularly by manipulating the molar ratio between the monomer and the precursor of the active chains), and also to obtain functionalized (so-called “living”) polymers, i.e., polymers that can be employed as species that can be rendered reactive in subsequent radical polymerization reactions – a property that is particularly valuable in the preparation of sequenced copolymers. For more detailed information on this subject, see “Controlled Radical Polymerization” (K. Matyjaszewski, ed.), in *ACS Symposium Series 685* (1998) and *ACS*

Symposium Series 768 (2001), both published by the American Chemical Society, Washington, D.C.

Living (or controlled) radical polymerization ideally has the following distinctive aspects:

1. A number of chains that remains fixed throughout the duration of the reaction;
2. A growth speed that stays very close to a given mean value for all of the growing polymer chains, and, advantageously, a growth speed that is identical for all of the chains, as manifested by:
 - An increase in the molecular weights as the conversion occurs, which increase is advantageously a linear one;
 - A narrowly limited weight distribution;
3. The option of controlling the mean molecular weight, based on the molar ratio between the monomer and the chain precursor.

Within this context, multiple controlled (living) polymerization procedures, known as “reversible chain transfer” procedures, have been developed, which employ addition-fragmentation mechanisms. This specific polymer synthesis is achieved by performing a radical polymerization in the presence of reversible transfer agents and a free-radical source, which is usually triggered thermally, leading to the acquisition of polymers with functional groups. This type of polymerization is one of the most appropriate technologies for synthesizing block copolymers using the radical approach.

For more information about this type of reversible addition-fragmentation transfer [RAFT] polymerization, see (for example) patent applications No. WO 98/01478 or No. WO 99/35178, which describe the use of reversible transfer agents of the $RS(C=S)R'$ type for the synthesis of controlled-architecture copolymers. The use of dithiocarbamate transfer agents of the $RS(C=S)NR'R''$ type to control radical polymerizations has also been described in patent applications No. WO 99/35177 and No. WO 99/31144. Still with reference to this type of reversible-transfer polymerization, a procedure for the preparation

of hybrid silicone-and-organic copolymers, using thermally activated radical polymerization, has also been described in French patent application No. 00/09722, filed by the present applicant on July 25, 2000. These hybrid copolymers, which consist of a silicone skeleton and carriers of organic groups, are prepared from a silicone precursor, at least one organic ethylenically unsaturated monomer, and a radical polymerization initiator. Within the context of thermally triggered living radical polymerization, the xanthates having the general formula $RSC(=S)OR'$, as described (for example) in patent applications No. WO 98/58974, No. WO 00/75207, and No. WO 01/042312, are especially worthwhile reversible transfer agents, which make it possible to control the radical polymerization of a substantial number of monomers, such as styrene, acrylic, acrylamide, vinyl ester, and diene monomers.

Regardless of the specific implementation of a living radical polymerization reaction, the polymer chains obtained upon completion of such a reaction usually have functional groups at the end of the chain. The presence of these functional groups usually imparts to the chains a useful "living" nature, such that the chains can serve as reactive species in later polymerization reactions. This property is particularly worthwhile in the synthesis of controlled-architecture polymers, and, specifically, in the synthesis of sequenced copolymers. However, as a general rule, the reactive groups that are present at the ends of chains in the polymers obtained at the conclusion of a living radical polymerization are also fragile. For example, they can often be hydrolyzed in a basic medium. These hydrolysis reactions can release byproducts – such as (for example) carbonyl sulfide, for the polymers with reactive xanthate groups – that have a low molecular weight and that are malodorous and/or toxic to the environment and to human beings.

One of the goals of the present invention is to provide a procedure that enables the removal of the reactive groups from certain polymers obtained through a living polymerization reaction.

Another goal of the invention consists of providing a procedure for the preparation of polymers that have the advantages of the polymers obtained through a living polymerization reaction (that is, specifically, a mean molecular weight, expressed by the M_n number, that is well controlled, and a narrowly limited weight distribution), but that do not

contain, at the ends of their chains, the reactive groups that can lead to the disadvantages described hereinabove.

These goals, and others that will become clear through a reading of the present descriptive specification, are achieved by the present invention, which relates to a procedure for the preparation of a polymer, which procedure includes a stage consisting of placing in contact:

- (A) At least one living organic polymer having, at the end of its chain, at least one reactive dithiocarbonyl or dithiophosphoryl group;
- (B) At least one source of free radicals; and
- (C) At least one organic compound containing a labile hydrogen atom.

More specifically, this stage allows the dithiocarbonyl or dithiophosphoryl group present in the said living organic polymer to be replaced by a hydrogen atom.

The term "living organic polymer," as used in the present descriptive specification, refers to any and all polymers, within the context of the invention, that are based at least partially on organic monomers and that can be obtained through a living radical polymerization procedure.

The living organic polymers that are used in the procedure according to the invention may advantageously consist of controlled-architecture copolymers, and may also consist of (for example) sequenced copolymers. Regardless of their specific structure, these living organic polymers include, at the ends of their chains, at least one reactive dithiocarbonyl or dithiophosphoryl group, i.e., an --S(C=S)--R group or an --S(P=S)--R group, respectively, in which "R" designates any organic group.

Thus, the reactive dithiocarbonyl or dithiophosphoryl group that is present at the end of the chain in polymer (A), as used in the procedure according to the invention, may advantageously consist of an --S(C=S)--R group or an --S(P=S)--R group, where "R" designates:

(i) An alkyl, halogenoalkyl, perfluoroalkyl, alkenyl or alkynyl, acyl, aryl, aryl-alkyl, aryl-alkenyl, or aryl-alkynyl group, or else a carbon ring or a heterocyclic compound, or a polymer chain;

(ii) An $-OR^a$ radical, in which “ R^a ” designates a group selected from among:

– An alkyl, halogenoalkyl, perfluoroalkyl, alkenyl, alkynyl, acyl, aryl, aryl-alkyl, aryl-alkenyl, or aryl-alkynyl group, or else a carbon ring or a heterocyclic compound, or else a polymer chain;

– A $-CR^bR^cPO(OR^d)(OR^e)$ group, in which:

– R^b and R^c represent, independently of each other, a hydrogen atom, a halogen atom, a perfluoroalkyl group, a carbon ring, or a heterocyclic compound; or else a $-NO_2$, $-NCO$, or $-CN$ group; or a group selected from among the groups of the following type: $-R^f$, $-SO_3R^f$, $-OR^f$, $-SR^f$, $-NR^fR^g$, $-OOCR^f$, $-CONR^fR^g$, or SO_3R^f , in which R^f and R^g independently designate an alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, aryl [*sic*; “acyl” is most probably the intended word here – *Tr.*], aryl-alkyl, aryl-alkenyl, or aryl-alkynyl group;

or else R^b and R^c form, along with the carbon atom to which they are attached, a $C=O$ or $C=S$ group, or else a hydrocarbon ring or a heterocyclic compound; and

– R^d and R^e represent, independently of each other, a radical corresponding to one of the definitions given hereinabove for the R^f group;

or else R^d and R^e together form a hydrocarbon chain containing from 2 to 4 carbon atoms, optionally interrupted by an $-O-$, $-S-$, or $-NR^h-$ group, where “ R^h ” corresponds to one of the definitions given hereinabove for the R^f group;

(iii) An $-NR^iR^j$ group, in which:

- R^i and R^j represent, independently of each other, a radical selected from among an alkyl, halogenoalkyl, alkenyl, alkynyl, acyl, ester, aryl, aryl-alkyl, aryl-alkenyl, or aryl-alkynyl group, or a carbon ring; or
- R^i and R^j together form a hydrocarbon chain containing from 2 to 4 carbon atoms, optionally interrupted by an $-O-$, $-S-$, or $-NR^H-$ group, where “ R^H ” corresponds to one of the definitions given hereinabove for the R^f group, with the said hydrocarbon chain advantageously forming a ring, consisting of 5 groups, with the nitrogen atom to which R^i and R^j are attached,

with the R^i and R^j radicals preferably inducing an electro-attractive effect or a delocalization effect with respect to the electronic density of the nitrogen atom to which they are attached.

Throughout the present descriptive specification, the collective term “alkyl” refers to a saturated, linear, or branched hydrocarbon radical that may include one or more saturated aliphatic rings. Within the context of the invention, the alkyl groups may have up to 25 carbon atoms. They preferably have 1 to 12 carbon atoms, and advantageously 1 to 6 carbon atoms.

Specifically, within the context of the invention, an alkyl group may also designate a cycloalkyl group, i.e., a cyclic saturated hydrocarbon radical that preferably has from 3 to 10 carbon atoms.

Meanwhile, likewise within the context of the invention, a so-called “alkoxy” group refers to an $-OAlk$ radical, where “Alk” designates an alkyl group, as defined hereinabove.

Within the context of the invention, a “halogenoalkyl” group refers to an alkyl radical, as defined hereinabove, that is substituted by at least one halogen atom, with the term “halogen atom” referring here, as throughout the present descriptive specification, to a fluorine, chlorine, bromine, or iodine atom, and preferably to a fluorine or chlorine atom, and advantageously to a fluorine atom. Thus, for example, the “halogenoalkyl” groups according to the invention may consist of so-called “perfluoroalkyl” groups, i.e., within the context of the invention, groups having the formula $-CH_2C_nF_{2n+1}$, where “n” represents an integer from 1 to 20.

Moreover, an "alkenyl" group, as the term is used in the present descriptive specification, refers to an unsaturated, linear, or branched hydrocarbon radical that has at least one carbon-carbon (C=C) double bond. The alkynyl groups according to the invention may have up to 25 carbon atoms. They preferably have 2 to 12 carbon atoms, and advantageously 2 to 6 carbon atoms.

Similarly, the term "alkynyl" group refers to an unsaturated, linear, or branched hydrocarbon radical that has at least one carbon-carbon triple bond. The alkynyl groups according to the invention usually have from 2 to 25 carbon atoms. They preferably have 2 to 15 carbon atoms, and advantageously 2 to 6 carbon atoms.

Meanwhile, an "acyl" group, within the context of the invention, refers to a group having the formula -C(=O)-B , where "B" designates a linear or branched, saturated or unsaturated hydrocarbon chain that has from 1 to 25 carbon atoms, and that may, in particular, be an alkyl, alkenyl, or alkynyl group, as defined hereinabove.

An "ester" group, within the context of the invention, refers to a group having the formula -C(=O)-OB , where "B" designates a linear or branched, saturated or unsaturated hydrocarbon chain that has from 1 to 25 carbon atoms, and that may, in particular, be an alkyl, alkenyl, or alkynyl group, as defined hereinabove.

Within the context of the invention, a radical of the so-called "carbon-ring" type refers to a saturated, unsaturated, or aromatic cyclic group, particularly of the cycloalkyl, cycloalkenyl, or cycloalkynyl type, that may optionally be substituted and that has from 3 to 20 carbon atoms. Meanwhile, a radical of the so-called "heterocyclic" type designates such a carbon ring that is interrupted by at least one heterocyclic atom, which atoms is selected (for example) from among N, O, and S.

Meanwhile, within the context of the invention, a so-called "aryl" group designates a mono- or polycyclic aromatic group that usually has from 5 to 20 carbon atoms, and preferably 6 to 10 carbon atoms. Thus, for example, such a group may consist of a phenyl group, or a 1- or 2-naphthyl group. In one specific variant, a so-called "aryl" group, within the context of the invention, may include one or more heterocyclic atoms, such as sulfur, oxygen, or nitrogen. In

this specific case, the so-called "aryl" group, within the context of the invention, designates a mono- or polycyclic heteroaromatic group.

The so-called "arylalkyl", "aralkenyl", et "aralkynyl" groups, within the context of the invention, consist of alkyl, alkynyl [*sic*; "alkenyl" is most probably the intended word here – Tr.], and alkynyl chains, respectively, substituted by an aryl group, as defined hereinabove. In other words, the so-called "arylalkyl", "aralkenyl", et "aralkynyl" groups, within the context of the invention, consist of Ar–Ra– groups, in which "Ar–" represents an aryl group and in which the –Ra– group represents an alkylene, alkenylene, or alkynylene chain, respectively.

The various radicals may optionally be interrupted by one or more heterocyclic atoms selected, in particular, from among O, S, N, and Si; or by $-(C=O)-$, $-(C=S)-$, $-SO_2-$, or $-SO-$ groups, or secondary or tertiary amines. They may be substituted by any type of group that cannot interfere with the polymerization reaction and that cannot cause parasitic reactions between the compounds that are present. In particular, they may be substituted by one or more groups, which may be identical or different, selected from among a halogen atom, a silyl group, or an $-OH$, alkoxy, $-SH$, thioalkoxy, $-NH_2$, mono- or di-alkylamine, $-CN$, $-COON$, ester, amine, or perfluoroalkyl group. Any of the said substituents may optionally be interrupted by one or more heterocyclic atoms. Those skilled in the art will be able to select the various groups and substituents present in the compounds that are employed, so as to avoid any undesirable secondary reactions.

The living organic polymer (A) employed in the procedure according to the invention is preferably a polymer that was obtained through a procedure that implemented living radical polymerization, using at least one reversible addition-fragmentation transfer agent, such as a dithioester, xanthate, dithiocarbamate, thioether-thione, trithiocarbonate, or dithiophosphoric ester, and that has, at least at one end of its chain, a reactive dithiocarbonyl or dithiophosphoryl portion derived from the said reversible transfer agents.

For example, the living organic polymers (A) employed in the procedure according to the invention may be polymers that were obtained through a controlled radical polymerization procedure that was implemented by placing in contact one or more ethylenically unsaturated monomers, at least one free-radical source, and at least

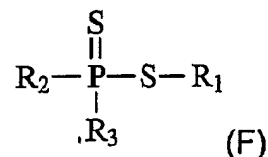
one reversible transfer agent of the type described hereinabove. More specifically, the living organic polymers utilized in the procedure according to the invention may be sequenced polymers that were obtained through a copolymerization procedure consisting of N successive radical polymerization stages (where N is greater than or equal to 2), with the first of the said stages consisting of a controlled radical polymerization achieved by placing in contact one or more ethylenically unsaturated monomers, at least one free-radical source, and at least one reversible transfer agent of the type described hereinabove, and with the (N-1) subsequent stages consisting of controlled radical polymerizations achieved by placing in contact one or more ethylenically unsaturated monomers that are different from the ones employed in the preceding stage, at least one free-radical source, and the living polymer compound resulting from the preceding stage.

Thus, the living organic polymers (A) utilized in the procedure according to the invention may advantageously be polymers resulting from a copolymerization procedure selected, for example, from among the procedures described in patent applications No. WO 98/01478 and No. WO 99/35178, which employ reversible transfer agents of the dithioester or dithiocarbamate type, or from among the procedures described in patent applications No. WO 98/58974, No. WO 00/75207, and No. WO 01/042312, which employ reversible transfer agents of the xanthate type. The polymers in question may also be polymers that were obtained through one of the procedures described in patent application No. WO 99/35177 or No. WO 99/31144, which use reversible transfer agents of the dithiocarbamate type, or else through the procedure described in French patent application No. 2,794,464, which employs reversible transfer agents of the thioether-thione type.

In one particular embodiment of the invention, the living organic polymers (A) utilized in the procedure according to the invention may also be the result of the procedure that employs reversible transfer agents of the dithiophosphoric ester type, such as the procedure described in French patent No. 00-109952, filed on July 28, 2000 by the present applicant, i.e., through a procedure that includes at least one stage consisting of the radical polymerization of a compound containing:

- At least one ethylenically unsaturated monomer;

- One free-radical source; and
- At least one dithiophosphoric ester compound having the following general formula (F):



in which:

- R_1 represents:
 - An alkyl, acyl, aryl, aralkyl, alkene, or alkyne group, and preferably an alkyl group, which is advantageously substituted;
 - An aromatic carbon ring or heterocyclic compound, either saturated or unsaturated, which may optionally be substituted;
 - A polymer chain, for example, a chain resulting from a radical or ionic polymerization procedure or from a polycondensation procedure;
- R_2 and R_3 , which may be identical or different, represent:
 - A hydrogen atom;
 - $-\text{S}-\text{R}_4$, where “ R_4 ” has one of the meanings mentioned hereinabove for R_1 ;
 - An alkyl, acyl, aryl, aralkyl, or alkyne radical, which may optionally be substituted;
 - An aromatic carbon ring or heterocyclic compound, either saturated or unsaturated, which may optionally be substituted;

or else R_2 and R_3 together represent the atoms required to form an aromatic carbon ring or heterocyclic compound, either saturated or unsaturated, which may optionally be substituted; and

- “p” is between 2 and 10, inclusive;

the R_1 , R_2 , and R_3 groups may be substituted, preferably by phenyl groups, which may optionally be substituted; aromatic groups, which may optionally be substituted; saturated or unsaturated carbon rings; saturated or unsaturated heterocyclic compounds; or alkoxycarbonyl or aryloxycarbonyl ($-\text{COOR}$), carboxy ($-\text{COOH}$), acyloxy ($-\text{O}_2\text{CR}$), carbamoyl ($-\text{CONR}_2$), cyano ($-\text{CN}$), alkylcarbonyl, alkylarylcarbonyl, arylcarbonyl, arylalkylcarbonyl, phthalimide, maleimide, succinimide, amidine, guanidine, hydroxy ($-\text{OH}$), amino ($-\text{NR}_2$), halogen, perfluoroalkyl $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, allyl, epoxy, alkoxy ($-\text{OR}$), S-alkyl, or S-aryl groups; hydrophilic or ionic groups, such as the alkaline salts of carboxylic acids; the alkaline salts of sulfonic acid; poly(alkylene oxide) chains (of the poly(ethylene oxide) or poly(propylene oxide) type); or cationic substituents (quaternary ammonium salts), where “R” represents an alkyl or aryl group, or a polymer chain.

The optionally substituted alkyl, acyl, aryl, aralkyl, or alkyne groups that are present within the dithiophosphoric esters having the formula (F) usually have 1 to 20, and advantageously 1 to 12, and most preferably 1 to 9 carbon atoms. They may be linear or branched. They may also be substituted by oxygen atoms (especially in the form of esters), sulfur atoms, or nitrogen atoms.

The alkyl radicals that can be envisioned include, in particular the methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, isopropyl, tert-butyl, pentyl [*sic*], hexyl, octyl, decyl, and dodecyl radicals.

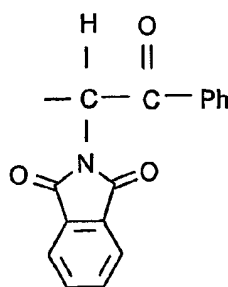
The aryl radicals include, in particular, the phenyl radical, which may optionally be substituted, especially by a nitro- or hydroxyl group.

The aralkyl radicals include, in particular, the benzyl and phenethyl radicals, which may optionally be substituted, especially by a nitro- or hydroxyl group.

In this particular embodiment, the dithiophosphoric ester having the formula (F) may advantageously be a compound in which the R₁ group is selected from among the following groups:

- CH₂C₆H₅
- CH(CH₃)(CO₂Et)
- CH(CH₃)(C₆H₅)
- CH(CO₂Et)₂
- C(CH₃)(CO₂Et)(S–C₆H₅)
- C(CH₃)₂(C₆H₅)
- C(CH₃)₂CN

or:



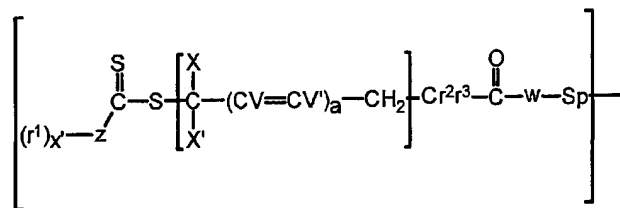
where the “Et” symbol represents an ethyl group and the “Ph” symbol represents a phenyl group.

Regardless of their exact structure, the dithiophosphoric esters having the formula (F) are readily available. In particular, they can be obtained through a reaction between P₄S₁₀, K₂CO₃, and a halogenated derivative, in accordance with a procedure described (for example) by Nizamov et al., in *Phosphorous [sic], Sulfur, and Silicon*, Vol. 132 (1998), pp. 85–100. Another method of obtaining the compounds having the formula (F) consists of causing a reaction between an alkaline metal salt of a dithiophosphonic acid and a halogenated derivative. On this subject, see Mastryukova et al. (*Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci* (English translation), Vol. 27 (1978), page 1917).

In another possible embodiment, the living organic polymers (A) utilized in the procedure according to the invention may also be hybrid silicone-and-organic copolymers

obtained through a preparation procedure consisting of thermally activated radical polymerization, of the type described in French patent application No. 00/09722, filed by the present applicant on July 25, 2000, i.e., hybrid silicone-and-organic copolymers that include $(r)_x(u)_y\text{SiO}_{[4-(x+y)]/2}$ groups, in which:

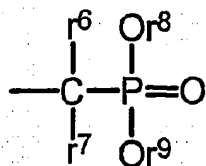
- x is equal to 0, 1, 2, or 3; y is equal to 0, 1, 2, or 3; with $2 \leq (x+y) \leq 3$, and the value of y is other than 0 for at least one of the groups in the hybrid copolymer;
- The x (r) groups, which may be identical or different, individually represent:
 - A linear or branched alkyl radical containing from 1 to 8 carbon atoms, optionally substituted by at least one halogen atom, preferably a fluorine atom, and with the alkyl radicals preferably being methyl, ethyl, propyl, octyl, and 3,3,3-trifluoropropyl radicals;
 - A cycloalkyl radical containing from 5 to 8 cyclic carbon atoms, which may optionally be substituted;
 - An aryl radical containing from 6 to 12 carbon atoms, which may optionally be substituted, and which is preferably a phenyl or dichlorophenyl radical;
 - An aralkyl portion consisting of an alkyl portion containing from 5 to 14 carbon atoms and an aryl portion containing from 6 to 12 carbon atoms, optionally substituted, on the aryl portion, by halogen atoms, alkyls, and/or alkoxy groups containing from 1 to 3 carbon atoms;
- The y (u) groups, which may be identical or different, individually represent a group [having the following formula]:



in which:

- z, which may be different from one (u) group to another, represents a carbon atom, a sulfur atom, an oxygen atom, a phosphorus atom, a nitrogen atom, and/or a free valence, and preferably represents a sulfur or oxygen atom;
- $x' = 1, 2, 3$, or 4, depending on the valence of z;
- each of the r^1 groups, which may be identical or different, represents:
 - an alkyl, acyl, aryl, alkene, or alkyne group, which may optionally be substituted; a carbon ring, which may be saturated or unsaturated, and optionally substituted and/or aromatic; and/or a heterocyclic compound, which may be saturated or unsaturated, and optionally substituted, which groups, rings and heterocyclic compounds may be substituted by substituted phenyl groups, substituted aromatic groups, or any of the following groups: alkoxy carbonyl or aryloxy carbonyl ($-\text{COOr}^5$), carboxy ($-\text{COOH}$), acyloxy ($-\text{O}_2\text{Cr}^5$), carbamoyl ($-\text{CON}(\text{r}^5)_2$), cyano ($-\text{CN}$), alkyl carbonyl, alkylaryl carbonyl, aryl carbonyl, arylalkyl carbonyl, phthalimide, maleimide, succinimide, amidine, guanidine, hydroxy ($-\text{OH}$), amino ($-\text{N}(\text{r}^5)_2$), halogen, allyl, epoxy, alkoxy ($-\text{Or}^5$), S-alkyl, or S-aryl groups; hydrophilic or ionic groups, such as the alkaline salts of carboxylic acids; the alkaline salts of sulfonic acid; polyalkylene oxide chains (PEO or POP); or cationic substituents (quaternary ammonium salts), wherein the r^5 groups, which may be identical or different, represent an alkyl or aryl group, and/or a polymer chain;
 - A group having the formula $-\text{C}_n\text{F}_{(2n+1)}$, in which "n" is between 1 and 20;

– A group having the following formula:



in which:

– r^6 and r^7 , which may or may not be identical, are selected from among:

– A halogen group, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{r}^{10}$, $-\text{NCO}$, $-\text{CN}$, $-\text{Or}^{10}$, $-\text{Sr}^{10}$, $-\text{N}(\text{r}^{10})_2$, $-\text{COOr}^{10}$, $-\text{O}_2\text{Cr}^{10}$, $-\text{CON}(\text{r}^{10})_2$, $-\text{NCO}(\text{r}^{10})_2$, and $-\text{C}_n\text{F}_{(2n+1)}$, in which “n” is between 1 and 20, and preferably equal to 1, and r^{10} represents a hydrogen atom or an alkyl, alkenyl, alkynyl, cycloalkenyl, cycloalkynyl, alkaryl, aralkyl, heteroaryl, or aryl radical, which may optionally be condensed to an aromatic or non-aromatic heterocyclic compound; which radicals may optionally be substituted by one or more groups, which may be identical or different, selected from among the halogen atoms or from among the $=\text{O}$, $=\text{S}$, $-\text{OH}$, alkoxy, SH , thioalkoxy, NH_2 , mono- or di-alkylamine, CN , COOH , ester, amide, and $\text{C}_n\text{F}_{(2n+1)}$ groups, and/or which may optionally be interrupted by one or more atoms selected from among O, S, N, and P;

– A heterocyclic group, which may optionally be substituted by one or more groups, as defined previously, wherein r^6 and r^7 , along with the carbon atom to which they are attached, form a $\text{C}=\text{O}$ or $\text{C}=\text{S}$ group, a hydrocarbon ring, or a heterocyclic compound; and

– r^8 and r^9 , which may be identical or different, represent a group as defined hereinabove for r^{10} ; or together form a hydrocarbon chain having 2 to 4 carbon atoms, optionally interrupted by a heterocyclic atom selected from among O, S, and N;

- V and V', which may be identical or different, represent a hydrogen atom (H), an alkyl group, or a halogen atom;
- X and X', which may be identical or different, represent a hydrogen atom (H), a halogen atom, or an R^4 , OR^4 , O_2COR^4 , $NHCOH$, OH , NH_2 , NHR^4 , $N(R^4)_2$, $(R^4)_2N^+O^-$, $NHCOR^4$, CO_2H , CO_2R^4 , CN , $CONH_2$, $CONHR^4$, or $CONR^4_2$ group, in which R^4 is selected from among the alkyl, aryl, aralkyl, alkaryl, alkene, or organosilyl groups, which may optionally be perfluorinated and which may optionally be substituted by one or more carboxyl, epoxy, hydroxyl, alkoxy, amino, halogen, or sulfonic groups;
- r^2 and r^3 , which may be identical or different, represent:
 - a hydrogen atom;
 - an alkyl, acyl, aryl, alkene or alkyne group, which may optionally be substituted; a carbon ring, which may be saturated or unsaturated, optionally substituted, and/or aromatic; a heterocyclic compound, which may be saturated or unsaturated, optionally substituted; alkoxycarbonyl or aryloxycarbonyl ($-COOR^5$), carboxy ($-COOH$), acyloxy ($-O_2CR^5$), carbamoyl ($-CONR^5_2$), cyano ($-CN$), alkylcarbonyl, alkylarylcarbonyl, arylcarbonyl, arylalkylcarbonyl, phthalimide, maleimide, succinimide, amidine, guanidine, hydroxy ($-OH$), amino ($-NR^5_2$), halogen, allyl, epoxy, alkoxy ($-OR^5$), S-alkyl, or S-aryl groups; hydrophilic or ionic groups, such as the alkaline salts of carboxylic acids; the alkaline salts of sulfonic acid; polyalkylene oxide chains; or cationic substituents (quaternary ammonium salts), wherein the R^5 groups, which may be identical or different, represent an alkyl or aryl group, and/or a polymer chain, with the said radicals, rings, and heterocyclic compounds optionally being substituted by substituted phenyl groups, substituted aromatic groups, or any of the following groups: alkoxycarbonyl or aryloxycarbonyl ($-COOR^5$), carboxy ($-COOH$), acyloxy ($-O_2CR^5$), carbamoyl ($-CONR^5_2$), cyano ($-CN$), alkylcarbonyl, alkylarylcarbonyl, arylcarbonyl, arylalkylcarbonyl, phthalimide, maleimide, succinimide, amidine, guanidine, hydroxy ($-OH$), amino ($-NR^5_2$), halogen, allyl, epoxy, alkoxy ($-OR^5$), S-alkyl, or S-aryl groups; hydrophilic or ionic groups, such as the alkaline salts of

carboxylic acids; the alkaline salts of sulfonic acid; polyalkylene oxide chains (PEO or POP); or cationic substituents (quaternary ammonium salts), wherein the R⁵ groups, which may be identical or different, represent an alkyl or aryl group, and/or a polymer chain;

- w, which may be different from one (u) group to another, represents a divalent radical selected from among –O–, –NR⁴–, –NH–, and –S–;

- Sp, which may be different from one (u) group to another, represents an organic divalent radical having the formula –(CH₂)_{x^{III}}–, in which x^{III} is between 1 and 20, which radical may be substituted and/or which may contain at least one heterocyclic atom;

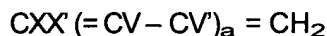
- a = 0 or 1;

- m ≥ 1, and when m > 1, the repetitive unitary groups with the “m” index are identical or different.

These specific polymers, which are advantageously in the form of a hybrid silicone-and-organic copolymer, consisting of a linear silicone skeleton containing from 1 to 300 (and preferably from 1 to 200) (r)_x(u)_ySiO_{[4-(x+y)]/2} groups, and a total of 1 to 50 “u” radicals, and preferably from 1 to 10 “u” radicals, can be obtained in accordance with a procedure that consists of causing a reaction in a mixture that includes:

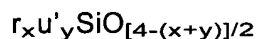
- A radical polymerization initiator;

- At least one ethylenically unsaturated monomer having the following formula:



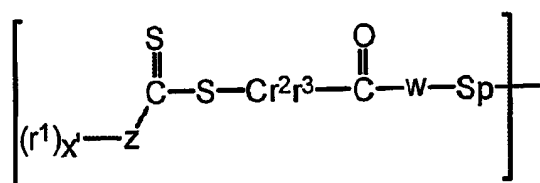
and

- One precursor silicone compound that includes groups, which may be identical or different, having the following formula:

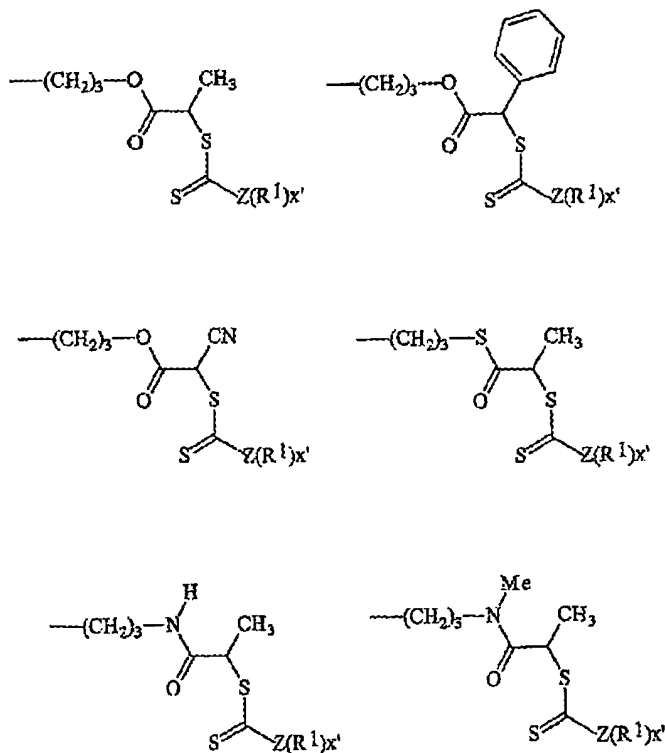


in which:

- r, x, and y have the meanings indicated hereinabove, and
- The y (u') radicals, which may be identical or different, are monovalent radicals having the following formula:



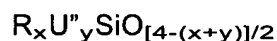
wherein r^1 , x' , z , r^2 , r^3 , w , and Sp are as defined hereinabove, and the (u') radicals are preferably selected from among the following radicals:



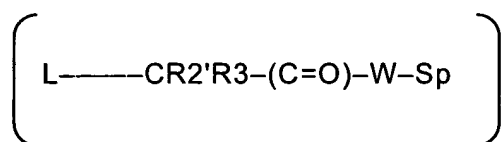
wherein R¹ represents a group that corresponds to the definition of the r¹ group, as stated hereinabove.

The precursor silicone compound utilized in the procedure for the preparation of hybrid copolymers is obtained by causing a reaction between:

(i) A silicone that includes groups having the following formula:



in which the monovalent Uⁿ radical has the following formula:

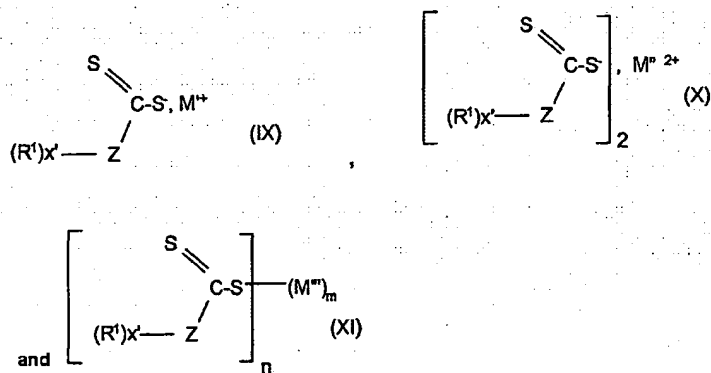


in which:

– W and Sp are as defined hereinabove;

– L is an electrofuge group, such as (for example) Br[–], Cl[–], I[–], OTs[–], OMs[–], (C₆H₅)–(C=O)–O[–], (CH₃)–(C=O)–O[–], and (CF₃)–(C=O)–O[–]; and

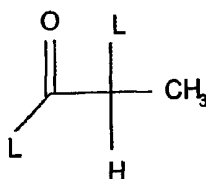
(ii) A compound selected from among the compounds having the following general formulas:



in which:

- M^{I+} represents K^+ , Na^+ , NR_4^+ , or PR_4^+ , and R is defined in the same way as R in formula (I);
- M^{2+} represents an alkaline-earth metal, such as Ca^{2+} , Ba^{2+} or Sr^{2+} ;
- M^{III} represents Zn or Cd; “m” is equal to 1 or 2; “n” is equal to 1, 2, 3, or 4; and “m” is preferably equal to 1 and “n” is preferably equal to 2.

The silicone having this formula can be obtained, in particular, (i) from a silicone that includes groups having the formula: $R_xU^m{}_ySiO_{[4-(x+y)]/2}$, in which the monovalent U^m radical has the formula $-Sp-W$, and (ii) from a compound having the following formula:



In accordance with another possible embodiment, the living organic polymers (A) utilized in the procedure according to the invention can also be so-called “star-shaped” polymers, such as the ones obtained through a procedure of the type described in French patent application No. 01-05144, filed on April 13, 2001 by the present applicant, i.e., a procedure that includes a stage consisting of the radical polymerization of a compound that includes:

- One free-radical source; and
- At least one polymer compound that was obtained through a living radical polymerization procedure and that has, at the end of the chain, at least one reactive dithiocarbonyl or dithiophosphoryl group; and
- At least one reticulating (crosslinking) monomer;

with the said reticulating (crosslinking) monomer being selected from among organic compounds that are known to be reactive via the radical approach and that have from 2 to 10, and preferably only 2, ethylenic unsaturated bonds, which monomer can advantageously be selected from among the acrylic, methacrylic, acrylamide, methacrylamide, vinyl ester, vinyl ether, diene, styrene, alpha-methyl styrene, and allyl derivatives.

In an especially preferential way, the living organic polymers (A) utilized in the procedure according to the invention are polymers that are obtained through a polymerization or copolymerization procedure that includes at least one controlled radical polymerization stage that employs a reversible addition-fragmentation transfer [RAFT] agent selected from among a xanthate, a dithiocarbamate, and a dithioester. The said polymers advantageously consist of living polymers obtained through the use of transfer agents of the xanthate type.

The phrase "free-radical source," within the context of the invention, refers broadly to any and all compounds or mixtures of compounds that can lead to the formation of radical species under appropriate working conditions (thermal activation, irradiation, etc.). The said compound or mixture of compounds is utilized under the required conditions. The free-radical source (B) utilized in the procedure according to the present invention is a compound or a mixture of compounds that leads to the formation of free radicals as a result of the effect of thermal treatment. Thus, it may (for example) involve a radical polymerization initiator of the standard type. Thus, the free-radical source (B) utilized in the procedure according to the invention may, in particular, be selected from among:

- hydrogen peroxides, such as tert-butyl hydroperoxide, cumene hydroperoxide, t-butylperoxyacetate, t-butylperoxybenzoate, t-butylperoxyoctoate, t-butylperoxyneodecanoate, t-butyl peroxyisobutyrate, lauroyl peroxide, t-amyl peroxy-pivalate, t-butyl peroxy-pivalate, dicumyl peroxide, benzoyl peroxide, potassium persulfate, or even ammonium persulfate;
- azo compounds, such as 2,2'-azobis(isobutyronitrile), 2,2'-azobis(2-butanenitrile), 4,4'-azobis(4-pentanoic acid), 1,1'-azobis(cyclohexane-carbonitrile), 2-(t-butylazo)-2-cyanopropane, 2,2'-azobis[2-methyl-N-(1,1)-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl]propionamide, 2,2'-azobis(2-methyl-N-hydroxyethyl)-propionamide, 2,2'-azobis(N,N'-

dimethyleneisobutyramidine) dichloride, 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dichloride, 2,2'-azobis(N,N'-dimethylene isobutyramide), 2,2'-azobis(2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl] propionamide), 2,2'-azobis(2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)ethyl] propionamide), 2,2'-azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamide], or even 2,2'-azobis(isobutyramide) dihydrate; or

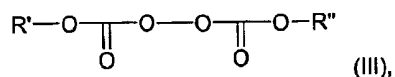
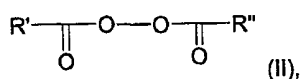
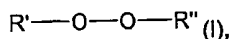
– Redox systems that include combinations such as (for example):

– Mixtures of hydrogen peroxide, alkyl peroxide, peresters, percarbonates, and similar compounds, and a compound selected from among an iron salt, a titanium salt, zinc formaldehyde sulfoxylate, or sodium formaldehyde sulfoxylate, and reducing sugars;

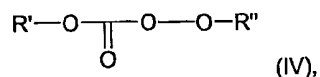
– Persulfates, perborates, or perchlorates of alkaline metals or ammonium persulfates, perborates, or perchlorates, in association with an alkaline metal bisulfite, such as sodium metabisulfite, and reducing sugars; and

– Alkaline metal persulfates in association with an arylphosphonic acid, such as benzene phosphonic acid, and other similar acids, and reducing sugars.

The free-radical source (B) according to the invention preferably includes a peroxide, which, if used, is advantageously selected from among the compounds having one of formulas (I) through (IV) below:



and



in which the R' and R" groups, which may be identical or different, represent linear or branched alkyl groups, or aryl or aralkyl groups, which may optionally be substituted.

Examples of peroxides that are particularly well suited to use as a free-radical source (B) according to the invention include, specifically, diisobutyl peroxide, cumyl peroxyneodecanoate, tert-amyl peroxyneodecanoate, di(2-ethylhexyl) peroxydicarbonate, tert-butyl peroxyneodecanoate, dibutyl peroxydicarbonate, dicetyl peroxydicarbonate, dimyristyl peroxydicarbonate, tert-butyl peroxyneoheptanoate, tert-amyl peroxyisobutyrate, 1,4-didecanoyl peroxide, tert-amyl peroxy-2-ethylhexanoate, tert-butyl peroxyisobutyrate, 1,4-di(tert-butylperoxycarbo)cyclohexane, tert-butyl peroxyacetate, tert-butyl peroxybenzoate, di-tert-amyl peroxide, tert-butyl cumyl peroxide, bis-tert-butyl peroxide, dicumyl peroxide, dilauroyl peroxide, and di(4-tert-butylcyclohexyl)peroxydicarbonate.

Regardless of its exact nature, the free-radical source (B) implemented in the procedure according to the invention is utilized under conditions that allow the production of free radicals, which is generally done via thermal activation, i.e., by raising the temperature of the reaction medium, usually to a temperature on the order of room temperature (approximately 20°C) to 200°C, and preferably from 40°C to 180°C, and advantageously from 80°C to 160°C.

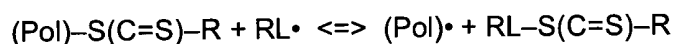
The free-radical source utilized may be introduced into the reaction medium in one single increment. However, it may also be introduced gradually, either by portions or continuously.

The quantity of the free-radical source depends on its effectiveness and on the manner in which the source is introduced. The free-radical source that is utilized is advantageously introduced in a quantity such that the amount of free radicals that can be released by the said source is between 50% and 200% (molar), and preferably between 100% and 150% (molar), in relation to the total molar amount of the dithiocarbonyl or dithiophosphoryl groups in all of the living organic polymers that are present in the medium.

Another characteristic of the procedure according to the invention is the specific use of an organic compound (C) that contains a labile hydrogen atom.

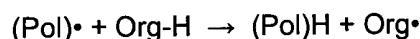
The term "labile hydrogen atom," as used within the context of the invention, refers to a hydrogen atom that is attached to the organic compound by a sigma bond that is so weak that a homolytic radical rupture can occur.

Without wishing to be constrained in any way to a single particular theory, it can nevertheless be suggested that, in the procedure according to the invention, free radicals (designated herein as "RL•"), obtained from the free-radical source employed, react with the dithiocarbonyl group $-S(C=S)-R$ (or $-S(P=S)-R$) in the living organic polymer, so as to form radical species, in accordance with the following reaction diagram:



where (Pol) designates the polymer chain. The same reaction diagram can be applied for the $-S(P=S)-$ group.

The organic compound that contains a labile hydrogen atom, as utilized in accordance with the invention (designated as "Org-H"), can be assumed to act as a transfer agent for the hydrogen atom, reacting on the resulting (Pol)• radical in accordance with the following reaction diagram:



In any event, regardless of the exact mechanism employed in the procedure according to the invention, the outcome of the procedure consists of the substitution of the dithiocarbonyl or dithiophosphoryl group(s), as initially present in the living organic polymer, by one or more hydrogen atoms.

The organic compound (C) that contains a labile hydrogen atom that is utilized according to the invention is preferably selected from among:

- The secondary alcohols having the formula $(HO)CH(R^I)(R^{II})$;
- The mercaptans having the formula $R^{III}SH$;
- The phosphites having the formula $(O=)PH(-OR^{IV})(-OR^V)$;
- The silanes having the formula $R^{VI}R^{VII}R^{VIII}SiH$; or

– The acetals having the formula $R^{IX}CH(OR^X)(OR^{XI})$;

wherein the R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V , R^{VI} , R^{VII} , R^{VIII} , R^{IX} , R^X , and R^{XI} groups represent, independently of each other, an alkyl, cycloalkyl, alkoxy, alkene, acyl, aryl, aralkyl, aralkenyl, or aralkynyl radical, which radicals may optionally be substituted.

The said organic compound (C) that contains a labile hydrogen atom is advantageously selected from among 2-propanol, 2-butanol, 2-octanol, mercaptoethanol, diethyl phosphite, benzaldehyde dimethylacetate, and dimethylphenylsilane. More specifically, the said organic compound (C) is 2-propanol.

Furthermore, the organic compound (C) that contains a labile hydrogen atom, as employed according to the invention, is usually an organic compound that is capable of serving as a solvent for the living polymer utilized, which has at the end of the chain at least one reactive dithiocarbonyl or dithiophosphoryl group. In this case, the quantity of the compound (C) that is employed usually consists of 1 to 50,000 molar equivalents, and preferably from 2 to 10,000 molar equivalents, in relation to the polymer (A).

If this compound is not capable of performing this function, the reaction is preferably conducted in the presence of a co-solvent, which, if used, is selected in particular from among water, ethanol, toluene, and tetrahydrofuran (THF). In this case, the quantity of the compound (C) that is employed usually consists of 1 to 200 molar equivalents, and advantageously from 20 to 100 molar equivalents, in relation to the polymer (A).

In the most general case, the compound (C) is employed at a ratio of 1 to 50,000 molar equivalents, and preferably from 2 to 10,000 molar equivalents, in relation to the polymer (A).

Furthermore, in the procedure according to the invention, the stage consisting of placing in contact the living polymer (A), the free-radical source (B), and the organic compound containing a labile hydrogen atom (C) usually takes place at a temperature that is high enough to allow the effective priming of the free-radical source. However, in most cases it is likewise preferable for the said temperature to be lower than, or equal to, the boiling point of the various reagents being employed. Otherwise the procedure

according to the invention must be implemented under pressure. Of course, doing so does not compromise the overall effectiveness of the procedure; however, operating under pressure can translate into higher implementation costs.

Therefore, in the most general case, operating at atmospheric pressure, this stage is preferably conducted at a temperature between 0°C and 200°C. This operating temperature is preferably above 20°C and advantageously below 180°C. Therefore, this temperature is typically between 40°C and 160°C.

The following non-limitative examples illustrate the procedure according to the invention.

EXAMPLES

Example 1:

[a] Synthesis of an O-ethyl xanthate terminated polyacrylic acid:

The following compounds were placed in a two-necked flask capped by a cooling device: 7 g of acrylic acid, 28 g of ethanol, 2.02 g of S-ethylpropionyl O-ethyl xanthate, and 0.48 g of azobis-isobutyronitrile. The mixture was brought to a temperature of 70°C for 4 hours. The resulting polyacrylic acid had the following properties: $M_n = 2950$ g/mole, $M_w/M_n = 1.19$.

“ M_n ” is the mean molecular mass, expressed as a number. It was measured by steric exclusion chromatography (SEC) in water, with relative calibration using ethylene polyoxide.

M_w/M_n is the polymolecularity index (as provided via SEC). “ M_w ” is the mean molecular weight.

[b] Radical reduction of the O-ethyl xanthate terminated polyacrylic acid

A sample was taken that consisted of 20 ml of the polyacrylic acid solution obtained in Example 1, and 27.8 g of 2-propanol were added to this sample. The mixture was then brought to a temperature of 80°C. Then 0.37 g of dilauroyl peroxide was introduced every 2 hours for 14 hours.

The system was kept at the above-mentioned temperature for an additional 3 hours. At the end of the reaction, the raw reaction product was analyzed via SEC in water. During UV detection at 290 nm (the wavelength at which the S(C=S) xanthate group is very strongly absorbent), complete disappearance of the signal was observed. This observation is typical of the total reduction of the end of the xanthate chain.

Likewise, after purification of the sample via liquid-liquid extraction (hexane/ether), the analysis of the purified polyacrylic acid via proton-based and carbon-based NMR [nuclear magnetic resonance] revealed the absence of the signals that are typical of the xanthate end [of the chain].

Example 2:

– Radical reduction of the O-ethyl xanthate terminated polyacrylic acid

A sample was taken that consisted of 20 ml of the polyacrylic acid whose synthesis was described hereinabove, and 27.8 g of 2-propanol were added to this sample. The mixture was then brought to a temperature of 80°C. Then 3.7 [g] of p-di-t-butylcyclohexyl percarbonate were introduced, and the reaction was conducted at this temperature for 5 hours.

At the end of the reaction, the raw reaction product was analyzed via SEC in water. During UV detection at 290 nm (the wavelength at which the S(C=S) xanthate group is very strongly absorbent), complete disappearance of the signal was observed. This observation is typical of the total reduction of the end of the xanthate chain.

Likewise, after purification of the sample via liquid-liquid extraction (hexane/ether), the analysis of the purified polyacrylic acid via proton-based and carbon-based NMR revealed the absence of the signals that are typical of the xanthate end [of the chain].

CLAIMS

1. Procedure for the preparation of a polymer, which procedure includes a stage consisting of placing in contact:
 - (A) At least one living organic polymer having, at the end of its chain, at least one reactive dithiocarbonyl or dithiophosphoryl group;
 - (B) At least one free-radical source; and
 - (C) At least one organic compound containing a labile hydrogen atom.
2. Procedure according to Claim 1, characterized in that the said reactive dithiocarbonyl or dithiophosphoryl group that is present at the end of the chain in polymer (A) is a $-S(C=S)-R$ or $-S(P=S)-R$ group, where "R" designates:
 - (i) An alkyl, halogenoalkyl, perfluoroalkyl, alkenyl or alkynyl, acyl, aryl, aryl-alkyl, aryl-alkenyl, or aryl-alkynyl group, or else a carbon ring or a heterocyclic compound, or a polymer chain;
 - (ii) An $-OR^a$ radical, in which R^a designates a group selected from among:
 - An alkyl, halogenoalkyl, perfluoroalkyl, alkenyl, alkynyl, acyl, aryl, aryl-alkyl, aryl-alkenyl, or aryl-alkynyl group, or else a carbon ring or a heterocyclic compound, or else a polymer chain;
 - A $-CR^bR^cPO(OR^d)(OR^e)$ group, in which:
 - R^b and R^c represent, independently of each other, a hydrogen atom, a halogen atom, a perfluoroalkyl group, a carbon ring, or a heterocyclic compound; or else a $-NO_2$, $-NCO$, or $-CN$ group; or a group selected from among the groups of the following type: $-R^f$, $-SO_3R^f$, $-OR^f$, $-SR^f$, $-NR^fR^g$, -

OOCR^f , $-\text{CONR}^f\text{R}^g$, or SO_3R^f , in which R^f and R^g independently designate an alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, aryl [*sic*; “acyl” is most probably the intended word here – Tr.], aryl-alkyl, aryl-alkenyl, or aryl-alkynyl group;

or else R^b and R^c form, along with the carbon atom to which they are attached, a $\text{C}=\text{O}$ or $\text{C}=\text{S}$ group, or else a hydrocarbon ring or a heterocyclic compound; and

- R^d and R^e represent, independently of each other, a radical corresponding to one of the definitions given hereinabove for the R^f group;

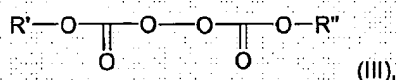
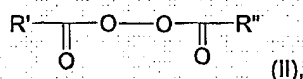
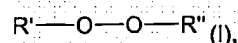
or else R^d and R^e together form a hydrocarbon chain containing from 2 to 4 carbon atoms, optionally interrupted by an $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, or $-\text{NR}^h-$ group, where “ R^h ” corresponds to one of the definitions given hereinabove for the R^f group;

(iii) a $-\text{NR}^i\text{R}^j$ group; wherein:

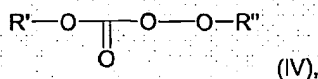
- R^i and R^j represent, independently of each other, a radical selected from among an alkyl, halogenoalkyl, alkenyl, alkynyl, acyl, ester, aryl, aryl-alkyl, aryl-alkenyl, or aryl-alkynyl group, or a carbon ring; or
- R^i and R^j together form a hydrocarbon chain containing from 2 to 4 carbon atoms, optionally interrupted by an $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, or $-\text{NR}^h-$ group, where “ R^h ” corresponds to one of the definitions given hereinabove for the R^f group, with the said hydrocarbon chain advantageously forming a ring, consisting of 5 groups, with the nitrogen atom to which R^i and R^j are attached,

with the R^i and R^j radicals preferably inducing an electro-attractive or delocalization effect with respect to the electronic density of the nitrogen atom to which they are attached.

3. Procedure according to Claim 1, characterized in that the living organic polymer (A) is a polymer resulting from a procedure that implements living radical polymerization, using at least one reversible addition-fragmentation transfer agent, such as a dithioester, xanthate, dithiocarbamate, thioether-thione, trithiocarbonate, or dithiophosphoric ester.
4. Procedure according to Claim 3, characterized in that the polymer (A) is obtained through a polymerization or copolymerization procedure that includes at least one radical polymerization stage that is controlled through the use of a reversible addition-fragmentation transfer agent selected from among a xanthate, a dithiocarbamate, or a dithioester.
5. Procedure according to any one of claims 1 through 3, characterized in that the free-radical source (B) includes a peroxide selected from among the compounds having one of formulas (I) through (IV) below:



and



in which the R' and R'' groups, which may be identical or different, represent linear or branched alkyl groups, or aryl or aralkyl groups, which may optionally be substituted.

6. Procedure according to Claim 5, characterized in that the free-radical source (B) includes a peroxide selected from among diisobutyryl peroxide, cumyl peroxyneodecanoate, ter-amyl peroxyneodecanoate, di(2-ethylhexyl) peroxydicarbonate, tert-butyl peroxyneodecanoate, dibutyl peroxydicarbonate, dicetyl peroxydicarbonate, dimyristyl

peroxydicarbonate, tert-butyl peroxyneohexanoate, tert-amyl peroxyisobutyrate, didecanoyl peroxide, tert-amyl peroxy-2-ethylhexanoate, tert-butyl peroxyisobutyrate, 1,4-di(tert-butylperoxycarbonyl)cyclohexane, tert-butyl peroxyacetate, tert-butyl peroxybenzoate, di-tert-amyl peroxide, tert-butyl cumyl peroxide, bis-tert-butyl peroxide, dicumyl peroxide, dilauroyl peroxide, and di(4-tert-butylcyclohexyl)peroxydicarbonate.

7. Procedure according to any one of claims 1 through 6, characterized in that the free-radical source (B) is introduced in a quantity such that the amount of free radicals that can be released by the said source is between 50% and 200% (molar) in relation to the total molar amount of the dithiocarbonyl or dithiophosphoryl groups present in all of the living organic polymers (A).
8. Procedure according to any one of claims 1 through 7, characterized in that the organic compound (C) containing a labile hydrogen atom is selected from among:
 - The secondary alcohols having the formula $(\text{HO})\text{CH}(\text{R}^I)(\text{R}^{II})$,
 - The mercaptans having the formula R^{III}SH ,
 - The phosphites having the formula $(\text{O}=\text{P})(\text{OR}^{IV})(\text{OR}^V)$,
 - The silanes having the formula $\text{R}^{VI}\text{R}^{VII}\text{R}^{VIII}\text{SiH}$, or
 - The acetals having the formula $\text{R}^{IX}\text{CH}(\text{OR}^X)(\text{OR}^{XI})$,

wherein the R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V , R^{VI} , R^{VII} , R^{VIII} , R^{IX} , R^X , and R^{XI} groups represent, independently of each other, an alkyl, cycloalkyl, alkoxy, alkene, acyl, aryl, aralkyl, aralkenyl, or aralkynyl radical, which radicals may optionally be substituted.

9. Procedure according to any one of claims 1 through 8, characterized in that the organic compound (C) is utilized at a ratio of 1 to 50,000 molar equivalents, and preferably of 2 to 10,000 molar equivalents, in relation to the polymer (A).
10. Procedure according to any one of claims 1 through 9, characterized in that the stage consisting of placing in contact the living polymer (A), the free-radical source (B), and the organic compound containing a labile hydrogen atom (C) takes place at a temperature between 0°C and $+200^\circ\text{C}$.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
14 novembre 2002 (14.11.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/090397 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C08F 8/00,
2/38, C08C 19/30

(74) Mandataires : BERNASCONI, Jean etc.; Cabinet
Lavoix, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex
09 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR02/01537

(22) Date de dépôt international : 3 mai 2002 (03.05.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

60/288,844	4 mai 2001 (04.05.2001)	US
60/288,846	4 mai 2001 (04.05.2001)	US
01/11496	5 septembre 2001 (05.09.2001)	FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, Quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 Boulogne Billancourt Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
WILCZEWSKA, Zofia, Agnieszka [PL/PL]; Warsza-
wska 72/36, PL-15-078 Białystok (PL). DESTARAC,
Mathias [FR/FR]; 64, boulevard du Port-Royal, F-75005
Paris (FR). ZARD, Samir [FR/FR]; 6, impasse des 4 Vents,
F-91190 Gif-Sur-Yvette (FR). KALAI, Chakib [TN/FR];
5, rue des Suisses, F-75014 Paris (FR). MIGNANI,
Gérard [FR/FR]; 2, avenue des Frères Lumière, F-69008
Lyon (FR). ADAM, Hervé [FR/US]; 75 Fair Acres Court,
Princeton, NJ 08540 (US).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- entièrement sous forme électronique (sauf la présente page
de couverture) et disponible sur demande auprès du Bureau
international

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abrégiactions" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR FREE RADICAL REDUCTION OF DITHIOCARBONYLATED OR DITHIOPHOSPHORYLATED
FUNCTIONS BORNE BY A POLYMER

(54) Titre : PROCEDE DE REDUCTION RADICALAIRE DE FONCTIONS DITHIOCARBONYLEES OU DITHIOPHOSPHO-
RYLEES PORTEES PAR UN POLYMER

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing a polymer, comprising a step which consists in contacting: (A)
at least a living organic polymer having at its chain end a dithiocarbonylated or dithiophosphorylated function capable of being
reactivated; (B) at least a source of free radicals; and (C) at least an organic compound bearing a labile hydrogen atom, whereby the
dithiocarbonylated or dithiophosphorylated function present on said living organic polymer is substituted by a hydrogen atom.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de préparation d'un polymère, qui comprend une étape consistant à mettre
en contact: (A) au moins un polymère organique vivant présentant en bout de chaîne au moins une fonction réactivable dithiocarbo-
nylée ou dithiophosphorylée; (B) au moins une source de radicaux libres; et (C) au moins un composé organique porteur d'un atome
d'hydrogène labile, ce par quoi on obtient une substitution de la fonction dithiocarbonylée ou dithiophosphorylée présente sur ledit
polymère organique vivant par un atome d'hydrogène.

WO 02/090397 A1

PROCEDE DE REDUCTION RADICALAIRE DE FONCTIONS DITHIOCARBONYLEES
OU DITHIOPHOSPHORYLEES PORTEES PAR UN POLYMERE

La présente invention a trait à un procédé de réduction radicalaire de fonctions dithiocarbonylées ou dithiophosphorylées portées par un polymère
5 issu d'une polymérisation radicalaire vivante, donnant en particulier accès à des polymères à architecture contrôlée, et en particulier à des copolymères séquencés, ne présentant pas de telles fonctions dithiocarbonylées ou dithiophosphorylées.

Dans la présente description, en l'absence d'indications contraires,
10 le terme "polymère" sera utilisé pour désigner, au sens large, aussi bien des homopolymères que des copolymères. Les polymères peuvent correspondre à des polymères (homopolymères) ou des copolymères (statistiques, diblocs, triblocs, greffés ou en étoile, ou hyperramifiés)

De façon plus spécifique, au sens de l'invention, on entend par
15 "polymère à architecture contrôlée" un polymère à base de deux ou plusieurs monomères présentant un agencement contrôlé de ces différentes unités monomères le constituant.

Par "polymère séquencé" (ou "copolymère à blocs"), on entend
designer, selon l'invention, un copolymère comprenant au moins deux
20 enchaînements (blocs) successifs d'unités monomères de constitutions chimiques différentes. Chacun des blocs présents peut être constitué d'un homopolymère ou d'un copolymère obtenu à partir d'un mélange de monomères éthyléniquement insaturés. Dans le second cas, le bloc peut notamment être un copolymère statistique. Les copolymères à blocs au sens de l'invention peuvent
25 ainsi comprendre deux blocs constitués, chacun, de copolymères statistiques. Dans ce cas, les monomères éthyléniquement insaturés sont tels que les blocs obtenus sont de natures différentes. Par "blocs de natures différentes", on entend soit des blocs constitués de monomères de types différents, soit des blocs constitués de monomères de même type mais dans des quantités différentes.

Les polymères à architecture contrôlée, tels que les polymères séquencés, sont habituellement préparés par polymérisation ionique. Ce type de polymérisation présente toutefois l'inconvénient de ne permettre la polymérisation que de certains types de monomères apolaires, tels que le styrène et le butadiène. De plus, la polymérisation ionique requiert généralement des contraintes de mise en œuvre sévères, et notamment un milieu réactionnel particulièrement exempt d'impuretés et des températures de mises en œuvre souvent inférieures à l'ambiante, de manière à minimiser l'apparition de réactions parasites.

De telles contraintes n'existent pas dans le cas de la polymérisation radicalaire, qui présente en outre l'avantage de pouvoir être mise en œuvre dans le cadre de la polymérisation d'autres type de monomères. De ce fait, on s'est rapidement intéressé à la polymérisation radicalaire dans le cadre de la préparation de polymères à architecture contrôlée du type des copolymères séquencés.

Cependant, lors d'une réaction de polymérisation radicalaire conventionnelle, les macroradicaux en croissance ont généralement une réactivité non-sélective et les chaînes se terminent généralement de façon irréversible par couplage ou dismutation. Par conséquent, en polymérisation radicalaire, il est généralement très difficile de contrôler la structure des chaînes réalisées et il est en particulier extrêmement difficile de réaliser des polymères fonctionnalisés en bout de chaîne, ce qui limite, dans le cas le plus général, les possibilités d'obtenir des copolymères séquencés.

De façon à surmonter ce type de difficultés, on a récemment développé des procédés de polymérisation radicalaire particuliers, dans lesquels les chaînes polymères en croissance ainsi que les chaînes réalisées in fine sont fonctionnalisées par des groupements terminaux susceptibles de pouvoir être réactivés sous forme de radicaux libres grâce à des réactions de terminaisons ou de transferts réversibles.

Ce type de polymérisation radicalaire spécifique est généralement désigné par le terme de polymérisation radicalaire "contrôlée" ou "vivante". Ces dénominations proviennent du fait que la présence des groupements terminaux réactivables décrits ci-dessus induit l'existence d'équilibres entre des espèces fonctionnalisées (dites espèces "dormantes") et des espèces actives (radicaux libres), ce qui permet à la fois de maîtriser la croissance des chaînes polymères (obtention de distributions des masses resserrées et contrôle de la masse moléculaire moyenne, notamment en jouant sur le rapport molaire monomère / précurseur de chaînes actives) et d'obtenir des polymères fonctionnalisés, dits "vivants", c'est à dire capables d'être mis en œuvre à titre d'espèces réactivables dans des réactions de polymérisations radicalaires subséquentes, ce qui s'avère particulièrement intéressant dans le cadre de la préparation de copolymères séquencés. Pour plus de détails à ce sujet, on pourra notamment se référer à K. Matyjaszewski, Ed. Controlled Radical Polymerization, ACS Symposium Series 685, American Chemical Society Washington, DC, 1998 et ACS Symposium Series 768, 2001.

La polymérisation radicalaire vivante (ou contrôlée) présente idéalement les aspects distinctifs suivants :

1. un nombre de chaînes fixe pendant toute la durée de la réaction ;
2. une vitesse de croissance très resserrée autour d'une valeur moyenne, pour toutes les chaînes polymère en croissance, et avantageusement une vitesse de croissance identique pour toutes les chaînes, ce qui se traduit par :
 - une augmentation des masses moléculaires avec la conversion, avantageusement de façon linéaire; et
 - une distribution des masses resserrée ;
3. une possibilité de contrôle de la masse moléculaire moyenne par le rapport molaire monomère / précurseur de chaîne ;

Dans ce cadre, on a en particulier développé de multiples procédés de polymérisations contrôlées (vivantes), dits "par transfert réversible de chaînes", mettant en œuvre des mécanismes d'addition-fragmentation. Cette synthèse particulière de polymère est réalisée en effectuant une polymérisation
5 radicalaire en présence d'agents de transfert réversible et d'une source de radicaux libres, généralement amorcée thermiquement, ce qui conduit à l'obtention de polymères fonctionnalisés. Ce type de polymérisation est une des technologies les plus appropriées pour synthétiser des copolymères à blocs par voie radicalaire.

10 Pour plus de renseignement concernant ce type de polymérisations par transfert réversible par addition-fragmentation, on pourra se reporter par exemple aux demandes de brevets WO 98/01478 ou WO 99/35178, qui décrivent l'utilisation d'agents de transfert réversible de type dithioesters de type $RS(C=S)R'$ pour la synthèse de copolymères à architecture contrôlée. La mise en œuvre
15 d'agents de transfert dithiocarbamates de type $RS(C=S)NR'R''$ pour réaliser le contrôle de polymérisations radicalaires a également été décrit dans les demandes de brevets WO 99/35177 ou WO 99/31144. Toujours en ce qui concerne ce type de polymérisation par transfert réversible, un procédé de préparation par polymérisation radicalaire sous activation thermique de
20 copolymères hybrides silicones/organiques a également été décrit dans la demande de brevet français FR 00/09722 déposée par la Demanderesse le 25 juillet 2000. Ces copolymères hybrides sont constitués d'un squelette silicone et porteurs de groupements organiques, ils sont préparés à partir d'un précurseur silicone, d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé organique et d'un
25 initiateur de polymérisation radicalaire. Dans le cadre de la polymérisation radicalaire vivante par amorçage thermique, les xanthates de formule générale $RSC(=S)OR'$, décrits par exemple dans les demandes de brevets WO 98/58974, WO 00/75207 et WO 01/042312 sont des agents de transfert réversible
30 particulièrement intéressants, qui permettent de contrôler la polymérisation radicalaire de bon nombre de monomères tels que les monomères styréniques, acryliques, acrylamides, esters vinyliques et diéniques.

Quel que soit le mode exact de mise en œuvre d'une réaction de polymérisation radicalaire vivante, les chaînes polymères obtenues à l'issue d'une telle réaction sont le plus souvent fonctionnalisées en bout de chaîne. Cette fonctionnalisation leur confère généralement un caractère "vivant" effectif, c'est à dire qu'elles peuvent jouer le rôle d'espèces réactivables dans des réactions de polymérisations ultérieures, ce qui s'avère particulièrement intéressant pour réaliser la synthèse de polymères à architecture contrôlée, et en particulier de copolymères séquencés. Toutefois, en règle générale, les fonctions réactivables présentes en bout de chaînes sur les polymères obtenus à l'issue d'une polymérisation radicalaire vivante sont également fragiles, et elles sont par exemple souvent hydrolysables en milieu basique. Ces réactions d'hydrolyse sont susceptibles de libérer des sous-produits de bas poids moléculaires, malodorants et/ou toxiques pour l'environnement et l'être humain, tels que par exemple le sulfure de carbone dans le cas de polymères présentant des fonctions réactivables de type xanthate.

Un des buts de la présente invention est de proposer un procédé permettant de retirer les fonctions réactives portées par certains polymères issus d'une réaction de polymérisation vivante.

L'invention a également pour but de proposer un procédé de préparation de polymères possédant les avantages présentés par les polymères issus d'une réaction de polymérisation radicalaire vivante, à savoir, en particulier, une masse moléculaire moyenne en nombre M_n bien contrôlée et une distribution de masses resserrée, mais ne présentant pas de fonctions réactivables en bout de chaînes susceptibles de mener aux inconvénients précités.

Ces buts, et d'autres qui apparaîtront au vu de la description, sont atteints par la présente invention, qui a pour objet un procédé de préparation d'un polymère, qui comprend une étape consistant à mettre en contact :

(A) au moins un polymère organique vivant présentant en bout de chaîne au moins une fonction réactivable dithiocarbonylée ou dithiophosphorylée ;

(B) au moins une source de radicaux libres ; et

(C) au moins un composé organique porteur d'un atome d'hydrogène labile.

Cette étape permet plus particulièrement de procéder à une substitution de la fonction dithiocarbonylée ou dithiophosphorylée présente sur ledit polymère organique vivant par un atome d'hydrogène.

Par "polymère organique vivant", on entend, au sens de la présente description, tout polymère au sens de l'invention, au moins partiellement à base d'unités monomères organiques, et susceptible d'être obtenu selon un procédé de polymérisation radicalaire vivante.

Les polymères organiques vivants qui sont mis en œuvre dans le procédé de l'invention peuvent avantageusement être des copolymères à architecture contrôlée, et il peut ainsi s'agir par exemple de copolymères séquencés. Quelle que soit leur structure exacte, ces polymères organiques vivants présentent spécifiquement, en bout de chaîne, au moins une fonction réactivable dithiocarbonylée ou dithiophosphorylée, c'est à dire une fonction respectivement de type $-S(C=S)-R$ ou $-S(P=S)-R$, où R désigne un groupement organique quelconque.

Ainsi, la fonction réactivable dithiocarbonylée ou dithiophosphorylée présente en bout de chaîne sur le polymère (A) mis en œuvre dans le procédé de l'invention peut avantageusement être une fonction $-S(C=S)-R$ ou $-S(P=S)-R$, où R désigne :

(i) un groupement alkyle, halogénoalkyle, perfluoroalkyle, alcényle ou alcynyle, acyle, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou bien un cycle carboné ou un hétérocycle, ou bien encore une chaîne polymère ;

(ii) un radical $-OR^a$, dans lequel R^a désigne un groupement choisi parmi :

- un groupement alkyle, halogénoalkyle, perfluoroalkyle, alcényle, alcynyle, acyle, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou

bien un cycle carboné ou un hétérocycle, ou bien une chaîne polymère ;

- un groupement $-CR^bR^cPO(OR^d)(OR^e)$, dans lequel :

- R^b et R^c représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupement perfluoroalkyle, un cycle carboné ou un hétérocycle, ou bien encore un groupement $-NO_2$, $-NCO$, $-CN$, ou un groupement choisi parmi les groupements de type $-R^f$, $-SO_3R^f$, $-OR^f$, $-SR^f$, $-NR^fR^g$, $-OOCR^f$, $-CONR^fR^g$, ou $-SO_3R^f$, dans lesquels R^f et R^g désignent chacun, de façon indépendante, un groupement alkyle, alcényle, alcynyle, aryle, aryle, arylalkyle, arylalcényle, ou arylalcynyle ;

ou bien R^b et R^c forment ensemble avec le carbone auquel il sont rattachés, un groupement $C=O$ ou $C=S$, ou bien un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle ; et

- R^d et R^e représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un radical répondant à l'une des définitions données ci-dessus pour le groupement R^f ;

ou bien R^d et R^e forment ensemble une chaîne hydrocarbonée comportant de 2 à 4 atome de carbone, éventuellement interrompue par un groupement $-O-$, $-S-$, ou $-NR^h-$, où R^h répond à l'une des définitions données ci-dessus pour le groupement R^f ;

(iii) un groupement $-NR^iR^j$, où :

- R^i et R^j représentent indépendamment l'un de l'autre un radical choisi parmi un groupement alkyle, halogénoalkyle, alcényle, alcynyle, acyle, ester, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou un cycle carboné; ou

- R^i et R^j forment ensemble une chaîne hydrocarbonée comportant de 2 à 4 atome de carbone, éventuellement interrompue par un groupement -O-, -S-, ou $-NR^H$ -, où R^H répond à l'une des définitions données ci-dessus pour le groupement R^f , ladite chaîne hydrocarbonée formant avantageusement un cycle à 5 chaînons avec l'azote auquel sont rattachés R^i et R^j ,

les radicaux R^i et R^j induisant de préférence un effet électroattracteur ou un effet de délocalisation vis à vis de la densité électronique de l'atome d'azote auquel ils sont liés.

Dans l'ensemble de la présente description, on entend couvrir par le terme de groupement "alkyle" un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, pouvant éventuellement inclure un ou plusieurs cycle(s) aliphatique(s) saturé(s). Au sens de l'invention, les groupes alkyles peuvent présenter jusqu'à 25 atomes de carbone, et ils contiennent de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, et avantageusement de 1 à 6 atomes de carbone.

De façon particulière, un groupe alkyle peut également désigner, au sens de l'invention, un groupe cycloalkyle, c'est-à-dire un radical hydrocarboné saturé cyclique, présentant de préférence de 3 à 10 atomes de carbone.

Un groupement "alcoxy" désigne quant à lui, au sens de l'invention, un radical -OAlk, où Alk désigne un groupement alkyle tel que défini ci-dessus.

Par groupement "halogénoalkyle" au sens de l'invention, on entend un radical alkyle tel que défini précédemment et substitué par au moins un atome d'halogène, où le terme "atome d'halogène" désigne ici, comme dans l'ensemble de la description, un atome de fluor, de chlore, de brome ou d'iode, de préférence un atome de fluor ou de chlore, et avantageusement un atome de fluor. Les groupements "halogénoalkyle" de l'invention peuvent ainsi être par exemple des groupements "perfluoroalkyle", c'est à dire, au sens de l'invention, des groupements répondant à la formule $-CH_2C_nF_{2n+1}$, où n représente un entier allant de 1 à 20.

Par ailleurs, un groupement "alcényle", au sens où il est employé dans la présente description, désigne un radical hydrocarboné insaturé, linéaire ou ramifié, présentant au moins une double liaison $C=C$. Les groupes alcényles de l'invention peuvent présenter jusqu'à 25 atomes de carbone et comprennent de préférence de 2 à 12 atomes de carbone, et avantageusement de 2 à 6 atomes de carbone.

De même, on entend par groupe "alcynyle" un radical hydrocarboné insaturé, linéaire ou ramifié et présentant au moins une triple liaison $C\equiv C$. Les groupes alcynyles de l'invention présentent généralement de 2 à 25 atomes de carbone, et ils comprennent de préférence de 2 à 15 atomes de carbone, et avantageusement de 2 à 6 atomes de carbone.

Un groupement "acyle" désigne quant à lui, au sens de l'invention, un groupement de formule $-C(=O)-B$, où B désigne une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, et comportant de 1 à 25 atomes de carbone, et qui peut notamment être un groupe alkyle, alcényle ou alcynyle tels que définis ci-dessus.

Par groupement "ester" au sens de l'invention, on entend un groupement $-C(=O)-OB$, où B désigne une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, et comportant de 1 à 25 atomes de carbone, et qui peut notamment être un groupe alkyle, alcényle ou alcynyle tels que définis ci-dessus.

Au sens de l'invention, un radical de type "cycle carboné" désigne un groupement cyclique saturé, insaturé ou aromatique, notamment de type cycloalkyle, cycloalcényle ou cycloalcynyle, éventuellement substitué, et comportant de 3 à 20 atomes de carbone. Un radical de type "hétérocycle" désigne quant à lui un tel cycle carboné interrompu par au moins un hétéroatome choisi par exemple parmi N, O ou S.

Un groupement "aryle" désigne quant à lui, au sens de l'invention, un groupe aromatique mono- ou polycyclique possédant généralement de 5 à 20 atomes de carbone, et de préférence de 6 à 10 atomes de carbone. Ainsi, il peut

par exemple s'agir d'un groupe phényle, ou encore 1- ou 2- naphthyle. Selon une variante particulière un groupe "aryle" au sens de l'invention peut intégrer un ou plusieurs hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène, ou l'azote. Dans ce cas particulier, le groupe "aryle" au sens de l'invention désigne un groupement

5 hétéroaromatique mono- ou polycyclique.

Les groupes "arylalkyles", "aralcényles" et "aralcynyles" au sens de l'invention sont respectivement des chaînes alkyles, alcényles et alcynyles substituées par un groupement aryle tel que défini ci-dessus. En d'autres termes, les groupes "arylalkyles", "aralcényles" et "aralcynyles" au sens de l'invention sont

10 respectivement des groupements de type Ar-Ra-, dans lesquels Ar- représente un groupement aryle et où les groupes de type -Ra- représentent respectivement une chaîne alkylène, alcénylène, ou alcynylène.

Les différents radicaux peuvent éventuellement être interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes choisis notamment parmi O, S, et N, Si, ou par des

15 groupes -(C=O)-, -(C=S)-, -SO₂-, -SO-, ou amines secondaires ou tertiaires, et ils peuvent être substitués par tout type de groupements non susceptible d'interférer avec la réaction de polymérisation ou de mener à des réactions parasites entre les composés en présence, et notamment par un ou plusieurs groupements identiques ou différents choisis parmi un atome d'halogène, un groupement silylé,

20 un groupement -OH, alcoxy, -SH, thioalcoxy, -NH₂, mono- ou di-alkylamino, -CN, -COOH, ester, amine, ou perfluoroalkyle, lesdits substituants pouvant éventuellement être interrompus par des hétéroatomes. Il est des compétences de l'homme du métier de choisir la nature des différents groupements et substituants présents dans les composés mis en œuvre pour éviter toute réaction

25 secondaire indésirable.

De préférence, le polymère organique vivant (A) mis en œuvre dans le procédé de l'invention est un polymère issu d'un procédé mettant en œuvre une polymérisation radicalaire vivante utilisant des agent de transfert réversible par addition-fragmentation, de type dithioester, xanthate, dithiocarbamate,

30 thioether-thione, trithiocarbonate ou dithiophosphoroester, et qui présente à au

moins une extrémité de sa chaîne une partie réactivable dithiocarboxylée ou dithiophosphorylée provenant de ces agents de transfert réversible.

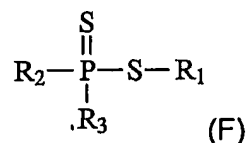
Les polymères organiques vivants (A) utilisés dans le procédé de l'invention peuvent être par exemple des polymères issus d'un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée réalisée par mise en contact d'un ou plusieurs monomère(s) éthyléniquement insaturé(s), d'au moins une source de radicaux libres et d'au moins un agent de transfert réversible du type précité. De façon plus spécifique, les polymères organiques vivants utilisés dans le procédé de l'invention peuvent être des polymères séquencés issus d'un procédé de copolymérisation comportant N étapes successives de polymérisations radicalaires (N étant supérieur ou égale à 2), la première de ces étapes étant une polymérisation radicalaire contrôlée réalisée par mise en contact d'un ou plusieurs monomère(s) éthyléniquement insaturé(s), d'au moins une source de radicaux libres et d'au moins un agent de transfert réversible du type précité, et les (N-1) étapes suivantes étant des polymérisations radicalaires contrôlées réalisées par mise en contact d'un ou plusieurs monomère(s) éthyléniquement insaturé(s) différents de ceux de l'étape précédente, d'au moins une source de radicaux libres et de la composition de polymère vivante issue de l'étape précédente.

Ainsi, les polymères organiques vivants (A) utilisés dans le procédé de l'invention peuvent avantageusement être des polymères issus d'un procédé de copolymérisation choisi par exemple parmi les procédés décrits dans les demandes de brevets WO 98/01478 et WO 99/35178, qui mettent en œuvre des agents de transfert réversible de type dithioesters ou dithiocarbamates, ou parmi les procédés des demandes de brevets WO 98/58974, WO 00/75207 et WO 01/042312 mettant en œuvre des agents de transfert réversible de type xanthate. Il peut également s'agir de polymères issus obtenus selon un des procédés décrits dans les demandes de brevets WO 99/35177 ou WO 99/31144, qui utilisent des agents de transfert réversible de type dithiocarbamate, ou bien

encore selon le procédé décrit dans la demande de brevet FR 2794464, qui met en œuvre des agents de transfert réversible de type thioether-thione.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, les polymères organiques vivants (A) utilisés dans le procédé de l'invention peuvent également être issus du procédé mettant en œuvre les agents de transfert réversible de type dithiophosphoroester du type de celui qui a été décrit dans la demande de brevet français n° 00/09952 déposée le 28Juillet 2000 par la Demanderesse, c'est à dire selon un procédé comprend au moins une étape de polymérisation radicalaire d'une composition contenant :

- 10 - au moins un monomère éthyléniquement insaturé
- une source de radicaux libres, et
- au moins un composé de type dithiophosphoroester de formule générale (F) :



- 15 dans laquelle :

- R₁ représente :
 - . un groupe alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, de préférence un groupe alkyle, avantageusement substitué
 - . un cycle carboné ou un hétérocycle, saturé ou non, aromatique et éventuellement substitué,
 - . une chaîne polymère, par exemple issue d'une polymérisation radicalaire ou ionique ou d'une polycondensation,
- R₂ et R₃, identiques ou différents, représentent :
 - 25 • . un atome d'hydrogène,

- . -S-R₄ , où R₄ a l'une des signification donnée ci-dessus pour R₁,
- . un radical alkyle, acyle, aryle, aralkyle, ou alcyne, éventuellement substitué,
- 5 • . un cycle carboné ou un hétérocycle, saturé ou non, aromatique, éventuellement substitué ;

ou bien R₂ et R₃ représentent ensemble les atomes nécessaires pour former un cycle carboné ou un hétérocycle, saturé ou non, aromatique, éventuellement substitué ; et

10 p est compris entre 2 et 10,

les groupes R₁, R₂ et R₃, pouvant être substitués, de préférence par des groupes phényles éventuellement substitués, des groupes aromatiques éventuellement substitués, des cycles carbonés saturés ou non, des hétérocycles saturés ou non, ou des groupes alkoxy-carbonyle ou aryloxy-carbonyle (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O₂CR), carbamoyle (-CONR₂), cyano (-CN), alkyl-carbonyle, 15 alkylaryl-carbonyle, aryl-carbonyle, arylalkyl-carbonyle, phtalimido, maleïmido, succinimido, amidino, guanidimo, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, perfluoroalkyle C_nF_{2n+1}, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides 20 carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes poly(oxyde d'alkylène) (de type poly(oxyde d'éthylène) ou poly(oxyde de propylène)), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires), R représentant un groupe alkyle ou aryle, ou une chaîne polymère.

Les groupes alkyle, acyle, aryle, aralkyle ou alcyne éventuellement 25 substitués présents au sein des dithiophosphoroesters de formule (F) possèdent généralement de 1 à 20, avantageusement de 1 à 12, et plus préférentiellement de 1 à 9 atomes de carbone. Ils peuvent être linéaires ou ramifiés. Ils peuvent également être substitués par des atomes d'oxygène, sous forme notamment d'esters, des atomes de soufre ou d'azote.

Parmi les radicaux alkyle envisageables, on peut notamment citer le radical méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, isopropyle, tert-butyle, pentyle, hexyle, octyle, decyle ou dodécyle.

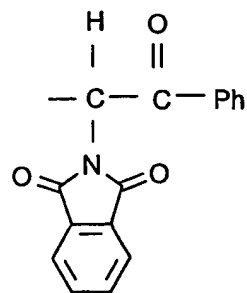
Parmi les radicaux aryle, on peut notamment citer le radical phényle, éventuellement substitué notamment par une fonction nitro ou hydroxyle.

Parmi les radicaux aralkyle, on peut notamment citer le radical benzyle ou phénéthyle, éventuellement substitué, notamment par une fonction nitro ou hydroxyle.

Selon ce mode de réalisation spécifique, le dithiophosphoroester de formule (F) peut avantageusement être un composé dans lesquels le groupement R_1 est choisi parmi les groupements suivants :

- $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
- $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{Et})$
- $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$
- $\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$
- $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{Et})(\text{S-C}_6\text{H}_5)$
- $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$
- $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$

ou



où le symbole "Et" représente un groupe éthyle et le symbole "Ph" représente un groupe phényle.

Quelle que soit leur structure exacte, les dithiophosphoroesters de formule (F) sont facilement accessibles. Ils peuvent ainsi notamment être obtenus par réaction entre P_4S_{10} , K_2CO_3 et un dérivé halogéné selon un procédé décrit par exemple par Nizamov et al. dans *Phosphorous Sulfur and Silicon*, vol. 132, 85-100 (1998). Une autre voie d'accès aux composés de formule (F) consiste à faire réagir un sel de métal alcalin d'un acide dithiophosphonique avec un dérivé halogéné. A ce sujet, on pourra se reporter à Mastryukova et al (Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci (Engl Transl), Vol. 27, 1917 (1978)).

Selon un autre mode de réalisation envisageable, les polymères organiques vivants (A) utilisés dans le procédé de l'invention peuvent également être des copolymères hybrides silicones/organiques obtenus par un procédé de préparation par polymérisation radicalaire activée thermiquement du type de ceux décrits dans la demande de brevet français FR 00/09722 déposée par la demanderesse le 25 juillet 2000, à savoir des copolymères hybrides silicones/organiques comprenant des motifs $(r)_x(u)_ySiO_{[4-(x+y)]/2}$ dans lesquels:

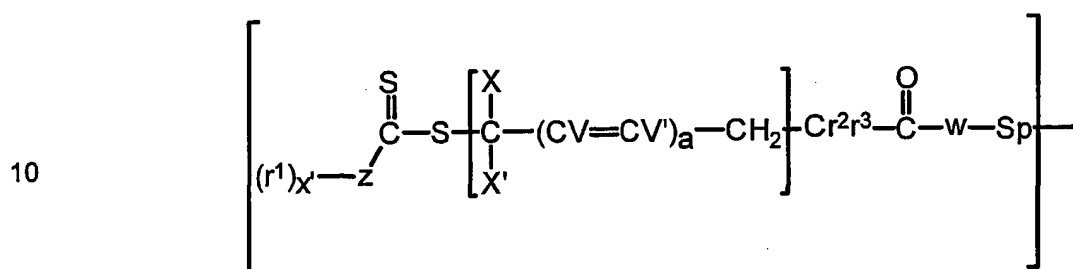
- x est égal à 0, 1, 2 ou 3, y est égal à 0, 1, 2 ou 3 avec $2 \leq (x+y) \leq 3$ et y est différent de 0 pour au moins un des motifs du copolymère hybride,

- les x groupements (r), identiques ou différents, représentent chacun :

- un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
- un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
- un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone pouvant être substitué, de préférence phényle ou dichlorophényle,
- une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et

12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles et/ou des alkoxyes contenant 1 à 3 atomes de carbone,

- les y groupements (u), identiques ou différents, représentent chacun un groupement :



où :

- z, qui peut différer d'un groupement (u) à un autre, représentent un atome de carbone, de soufre, d'oxygène, de phosphore, d'azote et/ou une valence libre, et de préférence un atome de soufre ou d'oxygène ;

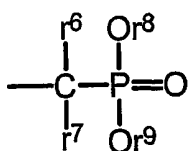
- x' = 1, 2, 3 ou 4 en fonction de la valence de z,

- chacun des groupements r¹, identiques ou différents, représente :

- un groupe alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, un cycle carboné, saturé ou non, éventuellement substitué et/ou aromatique, et/ou un hétérocycle, saturé ou non, éventuellement substitué, ces groupes et (hétéro)cycles pouvant être substitués par: des groupes phényles substitués, des groupes aromatiques substitués, ou des groupes : alkoxy-carbonyl, aryloxy-carbonyl (-COOr⁵), carboxy (-COOH), acyloxy (-O₂Cr⁵), carbamoyl (-CON(r⁵)₂), cyano (-CN), alkyl-carbonyl, alkylaryl-carbonyl, aryl-carbonyl, arylalkyl-carbonyl, phthalimido, maleimido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy (-OH), amino (-N(r⁵)₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-Or⁵), S-alkyle, S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique

tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires), les groupements r^5 , identiques ou différents, représentant un groupe alkyle ou aryle, et/ou une chaîne polymère,

- un groupement de formule $-C_nF_{(2n+1)}$ avec n compris entre 1 et 20,
- un groupement de formule :



dans laquelle :

- r^6 , r^7 , identiques ou non, sont choisis parmi

- un groupe halogène, $-NO_2$, $-SO_3r^{10}$, $-NCO$, $-CN$, $-Or^{10}$, $-Sr^{10}$, $-N(r^{10})_2$, $-COOr^{10}$, $-O_2Cr^{10}$, $-CON(r^{10})_2$, $-NCO(r^{10})_2$ et $-C_nF_{(2n+1)}$ avec n compris entre 1 et 20, de préférence égal à 1

et r^{10} représentant un atome d'hydrogène ou- un radical alkyle, alcényle, alcynyle, cycloacényle, cycloalcynyle, alkaryle, aralkyle, hétéroaryle ou aryle éventuellement condensé à un hétérocycle aromatique ou non; ces radicaux pouvant éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes identiques ou différents, choisis parmi les atomes d'halogènes, $=O$, $=S$, $-OH$, alcoxy, SH , thioalcoxy, NH_2 , mono ou di-alkylamino, CN , $COOH$, ester, amide, $C_nF_{(2n+1)}$ et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes choisis parmi O, S, N, P ;

- un groupe hétérocyclique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes tels que définis précédemment ;

ou r^6 et r^7 forment ensemble, avec l'atome de carbone auquel ils sont attachés, un groupe C=O, C=S, un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle ;

- et r^8 et r^9 , identiques ou différents, représentent un groupe tel que défini ci-dessus pour r^{10} ; ou forment ensemble une chaîne hydrocarbonée en C₂-C₄, éventuellement interrompue par un hétéroatome choisi parmi O, S et N ;

- V et V', identiques ou différents, représentent : H, un groupe alkyle ou un halogène,

- X et X', identiques ou différents, représentent H, un halogène ou un groupe R⁴, OR⁴, O₂COR⁴, NHCOH, OH, NH₂, NHR⁴, N(R⁴)₂, (R⁴)₂N⁺O⁻, NHCOR⁴, CO₂H, CO₂R⁴, CN, CONH₂, CONHR⁴ ou CONR⁴₂, dans lesquels R⁴ est choisi parmi les groupes alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle, alcène ou organosilyle, éventuellement perfluorés et éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes carboxyle, époxy, hydroxyle, alkoxy, amino, halogène ou sulfonique,

- r^2 et r^3 , identiques ou différents, représentent :

- un atome d'hydrogène

- un groupe alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué ; un cycle carboné, saturé ou non, éventuellement substitué et/ou aromatique ; un hétérocycle, saturé ou non, éventuellement substitué, un groupe alkoxy-carbonyl, aryloxy-carbonyl (-COOR⁵), carboxy (-COOH), acyloxy (-O₂CR⁵), carbamoyl (-CONR⁵₂), cyano (-CN), alkyl-carbonyl, alkylaryl-carbonyl, aryl-carbonyl, arylalkyl-carbonyl, phthalimido, maléïmido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR⁵₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR⁵), S-alkyle, S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires), R⁵, identiques ou différents, représentant un groupe alkyle ou aryle, et/ou

une chaîne polymère, ces radicaux et (hétéro)cycles pouvant être substitués par: des groupes phényles substitués, des groupes aromatiques substitués, ou des groupes : alkoxycarbonyle, aryloxy carbonyle ($-\text{COOR}^5$), carboxy ($-\text{COOH}$), acyloxy ($-\text{O}_2\text{CR}^5$), carbamoyle ($-\text{CONR}^5_2$), cyano ($-\text{CN}$), alkylcarbonyle, alkylarylcarbonyle, arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle, phtalimido, maleïmido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy ($-\text{OH}$), amino ($-\text{NR}^5_2$), halogène, allyle, époxy, alkoxy ($-\text{OR}^5$), S-alkyle, S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires), R^5 , identiques ou différents, représentant un groupe alkyle ou aryle, et/ou une chaîne polymère,

- w, qui peut différer d'un groupement (u) à un autre, représente un radical divalent choisi parmi $-\text{O}-$, $-\text{NR}^4$, $-\text{NH}-$, ou $-\text{S}-$,

- Sp, qui peut différer d'un groupement (u) à un autre, représente un radical divalent organique de formule $-(\text{CH}_2)_{x''}-$ dans lequel x'' est compris entre 1 et 20, ce radical pouvant être substitué et/ou contenir au moins un hétéroatome,

- a = 0 ou 1,

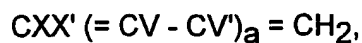
- m \geq 1, et lorsque m > 1 les motifs unitaires répétitifs d'indice m sont identiques ou différents.

Ces polymères particuliers, qui se présentent avantageusement sous la forme d'un copolymère hybride silicone/organique constitué d'un squelette silicone linéaire comprenant de 1 à 300 (de préférence 1 à 200) motifs $(\text{r})_x(\text{u})_y\text{SiO}[4-(x+y)]/2$ et comportant au total de 1 à 50 radicaux u, et de préférence de 1 à 10 radicaux u, peuvent être obtenus selon un procédé qui consiste à faire réagir un mélange comprenant

- un initiateur de polymérisation radicalaire.

- au moins un monomère éthyléniquement insaturé de formule

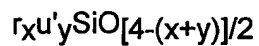
20



et

- un composé silicone précurseur comprenant des motifs, identiques ou différents, de formule

5



dans lequel

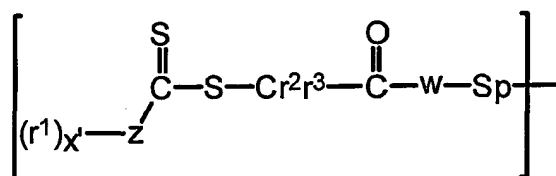
- r, x et y ont les définitions données précédemment,

et

- les y radicaux u', identiques ou différents, sont des radicaux

10

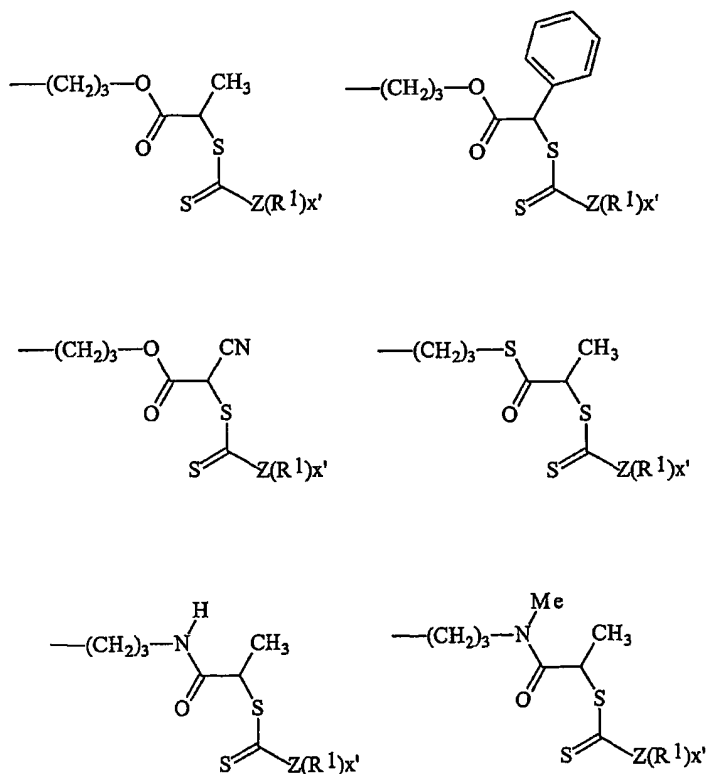
monovalents de formule:



15

où r^1 , x' , z , r^2 , r^3 , w et Sp ont les définitions précitées, les radicaux u' étant et sont de préférence choisis parmi les radicaux suivants :

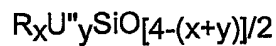
21



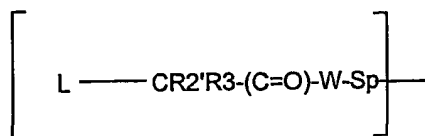
où R^1 représente un groupement répondant à la définition du groupement r^1 défini ci-dessus.

- 5 Le composé silicone précurseur utilisé au sein du procédé de préparation de copolymères hybrides peut être obtenu par réaction :

(i) d'une silicone comprenant des motifs de formule:



où le radical monovalent $U^$ est selon la formule suivante:



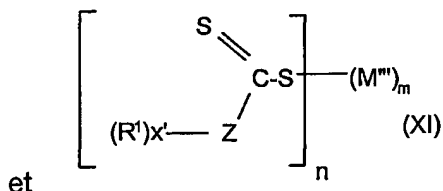
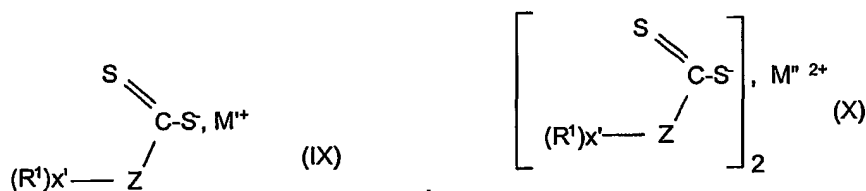
10

dans laquelle :

- W et Sp sont de définitions identiques à celles données précédemment,

- L est un groupement électrofuge, par exemples : Br^- , Cl^- , I^- , OTs^- , OMs^- , $(\text{C}_6\text{H}_5)-(\text{C}=\text{O})-\text{O}^-$, $(\text{CH}_3)-(\text{C}=\text{O})-\text{O}^-$, $(\text{CF}_3)-(\text{C}=\text{O})-\text{O}^-$.

5 (ii) avec un composé choisi parmi ceux de formules générales suivantes :



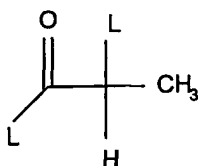
dans lesquelles :

- M^{+} représente K^+ , Na^+ , NR_4^+ , ou PR_4^+ R étant de définition similaire à celle donnée pour R de la formule (I),

- M^{+2} représente un métal alcalino-terreux tels que Ca^{2+} , Ba^{2+} et Sr^{2+} ,

- M''' représente Zn, Cd, m est égal à 1 ou 2, n est égal à 1, 2, 3 ou 4 et de préférence m est égal à 1 et n est égal à 2.

15 Cette silicone de formule peut être notamment obtenue à partir (i) d'une silicone comprenant des motifs de formule $:\text{R}_x\text{U}'''\text{SiO}[4-(x+y)]/2$ où le radical monovalent U''' est de formule : $-\text{Sp}-\text{WH}$ et (ii) d'un composé de formule :



Selon encore un autre mode de réalisation envisageable, les polymères organiques vivants (A) utilisés dans le procédé de l'invention peuvent également être des polymères dits "en forme d'étoiles" tels que ceux obtenus par un procédé du type de celui décrit dans la demande de brevet français n° 01 05144 déposée le 13 Avril 2001 par le Demanderesse, à savoir un procédé qui comprend une étape de polymérisation radicalaire d'une composition contenant :

- une source de radicaux libres, et
 - au moins une composition de polymère issue d'un procédé de polymérisation radicalaire vivante et présentant en bout de chaîne au moins une fonction réactivable dithiocarbonylée ou dithiophosphorylée,
- et
- au moins un monomère réticulant,

ledit monomère réticulant étant choisi parmi des composés organiques connus comme étant réactifs par voie radicalaire, et comportant entre deux et 10 insaturations éthyléniques, et de préférence 2, ce monomère réticulant pouvant être avantageusement choisi parmi les dérivés acryliques, méthacryliques, acrylamido, méthacrylamido, ester vinylique, éther vinylique, diénique, styrénique, alpha-méthyl styrénique et allylique.

De façon particulièrement préférée, les polymères organiques vivants (A) utilisés dans le procédé de l'invention sont des polymères issus d'un procédé de polymérisation ou de copolymérisation comportant au moins une étape de polymérisation radicalaire contrôlée mettant en œuvre un agent de transfert réversible par addition-fragmentation choisi parmi un xanthate, un dithiocarbamate ou un dithioester. Avantageusement il s'agit de polymères vivants issus de la mise en œuvre d'agents de transfert de type xanthate.

Par "source de radicaux libres" au sens de l'invention, on entend, de façon large, tout composé ou mélange de composés susceptible de mener à la

formation d'espèces radicalaires dans des conditions de mise en œuvre adéquates (activation thermique, irradiation ...), ce composé ou mélange de composé étant utilisé dans lesdites conditions requises. De préférence, la source de radicaux libres (B) utilisée dans le procédé de la présente invention est un composé ou un mélange de composés menant à la formation de radicaux libres sous l'effet d'un traitement thermique. Ainsi, il peut par exemple s'agir d'un initiateur de polymérisation radicalaire de type usuel. La source de radicaux libres (B) utilisée dans le procédé de l'invention peut ainsi notamment être choisie parmi :

- les peroxydes d'hydrogène, tels que l'hydroperoxyde de butyle tertiaire, l'hydroperoxyde de cumène, le t-butyl-peroxyacétate, le t-butylperoxybenzoate, le t-butylperoxyoctoate, le t-butylperoxynéodécanoate, le t-butylperoxyisobutarate, le peroxyde de lauroyle, le t-amylperoxypivalte, le t-butylperoxypivalate, le peroxyde de dicumyl, le peroxyde de benzoyle, le persulfate de potassium, ou encore le persulfate d'ammonium ;

- les composés azoïques tels que : le 2,2'-azobis(isobutyronitrile), le 2,2'-azobis(2-butanenitrile), le 4,4'-azobis(4-acide pentanoïque), le 1,1'-azobis(cyclohexane-carbonitrile), le 2-(t-butylazo)-2-cyanopropane, le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(1,1)-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide, le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-hydroxyéthyl]-propionamide, le dichlorure de 2,2'-azobis(N,N'-diméthylèneisobutyramidine), le dichlorure de 2,2'-azobis (2-amidinopropane), le 2,2'-azobis (N,N'-diméthylèneisobutyramide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis(hydroxyméthyl)éthyl] propionamide), le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(2-hydroxyéthyl) propionamide], ou bien encore le 2,2'-azobis(isobutyramide) dihydrate ; ou

- les systèmes redox comportant des combinaisons telles que, par exemple :

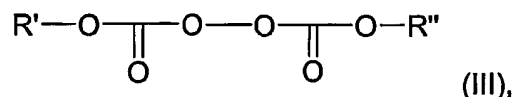
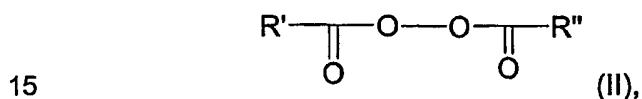
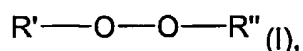
- les mélanges de peroxyde d'hydrogène, d'alkyle, peresters, percarbonates et similaires et d'un composé choisi parmi un sel de fer, un sel de

titane, le formaldéhyde sulfoxyate de zinc ou le formaldéhyde sulfoxyate de sodium, et des sucres réducteurs ;

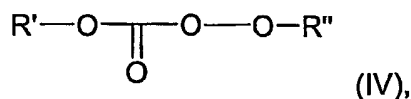
5 - les persulfates, perborates ou perchlorates de métaux alcalins ou d'ammonium, en association avec un bisulfite de métal alcalin, tel que le métabisulfite de sodium, et des sucres réducteurs;

- les persulfates de métal alcalin en association avec un acide arylphosphinique, tel que l'acide benzène phosphonique et autres similaires, et des sucres réducteurs

10 De préférence, la source de radicaux libres (B) de l'invention comprend un peroxyde, choisi avantageusement, le cas échéant, parmi les composés répondant à l'une des formules (I) à (IV) suivantes :



et



20

dans lesquelles les groupements R' et R'', identiques ou différents, représentent des groupes alkyle, linéaire ou ramifié, aryle ou aralkyle, éventuellement substitués.

Ainsi, comme exemples de peroxydes particulièrement adaptés à titre de source de radicaux libres (B) dans le procédé de l'invention, on peut notamment citer le diisobutyl peroxyde, cumyl peroxyneodecanoate, ter-amyl peroxyneodécanoate, di(2-ethylhexyl) peroxydicarbonate, tert-butyl peroxyneodécanoate, le dibutyl peroxydicarbonate, dicetyl peroxydicarbonate, dimyristyl peroxydicarbonate, tert-butyl peroxyneoheptanoate, tert-amyl peroxy-pivalate, didecanoyl peroxyde, tert-amyl peroxy-2-ethylhexanoate, tert-butyl peroxyisobutyrate, 1,4-di(tert-butylperoxycarbo)cyclohexane, tert-butyl peroxyacétate, tert-butyl peroxybenzoate, di-tert-amyl peroxyde, tert-butyl cumyl peroxyde, le peroxyde de bis-tertiobutyl, le peroxyde de dicumyl, le peroxyde de dilauroyle ou le di(4-tert-butylcyclohexyl)peroxydicarbonate.

Quelle que soit sa nature exacte, la source de radicaux libres (B) mise en œuvre selon le procédé de l'invention est utilisée dans des conditions permettant la production de radicaux libres, ce qui est généralement réalisé par activation thermique, c'est à dire en élevant la température du milieu réactionnel, généralement à une température de l'ordre de l'ambiante (environ 20°C) à 200 °C, de préférence de 40 à 180°C, avantageusement de 80 à 160 °C.

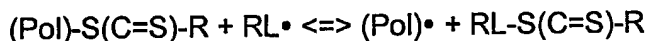
La source de radicaux libres utilisée peut être introduite en une seule fois au sein du milieu réactionnel, mais elle peut aussi être introduite progressivement, le cas échéant par portions ou en continu.

La quantité de la source de radicaux libres dépend de son efficacité et de son mode d'introduction. Avantageusement, la source de radicaux libres utilisée est introduite en une quantité telle que la quantité de radicaux libres qu'elle est susceptible de libérer est comprise entre 50 % et 200 % en mole, et de préférence comprise entre 100 % et 150 % en mole, par rapport à la quantité molaire totale de fonctions dithiocarbonylées ou dithiophosphorylées portées par l'ensemble des polymères organiques vivants présents dans le milieu.

Une autre caractéristique du procédé de l'invention est la mise en œuvre spécifique d'un composé organique (C) porteur d'un atome d'hydrogène labile.

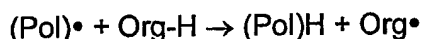
Par "hydrogène labile", on entendra, au sens de l'invention, un
 5 hydrogène lié au composé organique par une liaison sigma d'intensité suffisamment faible pour que cette liaison puisse mener à une rupture radicalaire homolytique.

Sans vouloir être lié en aucune façon à une théorie particulière, il semble pouvoir être avancé que, dans le procédé de l'invention, des radicaux
 10 libres $RL\bullet$ issus de la source de radicaux libres employée réagissent avec la fonction dithiocarbonylée $-S(C=S)-R$ (ou $-S(P=S)-R$) du polymère organique vivant, pour former des espèces radicalaires selon le schéma réactionnel suivant :



15 (où (Pol) désigne la chaîne polymère, le même schéma réactionnel pourrait être présenté avec la fonction $-S(P=S)-$).

On suppose que le composé organique porteur d'un atome d'hydrogène labile mis en œuvre selon l'invention (noté Org-H) joue le rôle d'agent de transfert d'hydrogène et réagit sur le radical de type $(Pol)\bullet$ ainsi formé selon le bilan
 20 réactionnel :



En tout état de cause, quel que soit le mécanisme exact mis en œuvre dans le procédé de l'invention, on obtient spécifiquement à l'issue de ce procédé une substitution de la (ou des) fonction(s) dithiocarbonylée(s) ou
 25 dithiophosphorylée(s) initialement présente sur le polymère organique vivant mis en œuvre par un (ou des) atome(s) d'hydrogène(s).

Le composé organique (C) porteur d'un atome d'hydrogène labile qui est mis en œuvre selon l'invention est de préférence choisi parmi :

-les alcools secondaires de formule $(HO)CH(R^I)(R^{II})$,

- les mercaptans de formule $R^{III}SH$,
- les phosphites de formule $(O=)PH(-OR^{IV})(-OR^V)$,
- les silanes de formule $R^{VI}R^{VII}R^{VIII}SiH$,

ou

- 5 -les acétals de formule $R^{IX}CH(OR^X)(OR^{XI})$,

où les groupements $R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V, R^{VI}, R^{VII}, R^{VIII}, R^{IX}, R^X$ et R^{XI} représentent chacun, de façon indépendante, un radical alkyle, cycloalkyle, alcoxy, alcène, acyle, aryle, aralkyle, aralcényle ou aralcynyle, ces radicaux pouvant être éventuellement substitués.

- 10 De préférence, $R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V, R^{VI}, R^{VII}, R^{VIII}, R^{IX}, R^X$ et R^{XI} sont choisis parmi un radical alkyle de C1 à C8 et le radical phényle.

- De façon avantageuse, ce composé organique (C) porteur d'un atome d'hydrogène labile est choisi parmi le 2-propanol, 2-butanol, 2-octanol, mercaptoéthanol, phosphite de diéthyle, diméthylacétate du benzaldéhyde et le
15 diméthylphénylsilane. Plus particulièrement, ce composé organique (C) est le 2-propanol.

- Par ailleurs, le composé organique (C) porteur d'un atome d'hydrogène labile mis en œuvre selon l'invention est généralement un composé organique capable d'assurer le rôle de solvant du polymère vivant utilisé, qui
20 présente en bout de chaîne au moins une fonction réactivable dithiocarbonylée ou dithiophosphorylée. Dans ce cas, la quantité de composé (C) mise en œuvre est généralement comprise entre 1 et 50000 équivalents molaires, et de préférence entre 2 et 10000 équivalents molaires, par rapport au polymère (A).

- Dans le cas où ce composé n'est pas à même d'assurer ce rôle, on
25 préfère conduire la réaction en présence d'un co-solvant, choisi, le cas échéant, notamment parmi l'eau, l'éthanol, le toluène et le tétrahydrofurane (THF). Dans ce cas, la quantité de composé (C) mise en œuvre est le plus souvent comprise entre 1 et 200 équivalents molaires, et avantageusement entre 20 et 100 équivalents molaires, par rapport au polymère (A).

Dans le cas le plus général, le composé (C) est mis en œuvre à raison de 1 à 50000 équivalents molaires, et de préférence entre 2 et 10000 équivalents molaires, par rapport au polymère (A).

5 Par ailleurs, dans le procédé de l'invention, l'étape de mise en contact du polymère vivant (A), de la source de radicaux libres (B) et du composé organique porteur de l'hydrogène labile (C) est généralement conduite à une température suffisante pour permettre un amorçage effectif de la source de radicaux libres, mais on préfère également le plus souvent que cette température soit inférieure ou égale à la température d'ébullition des différents réactifs mis en
10 œuvre, sans quoi on est conduit à réaliser le procédé de l'invention sous pression, ce qui ne compromet certes pas l'efficacité du procédé dans le cas général, mais est susceptible de se traduire en termes d'élévation de coûts de mise en œuvre.

Ainsi, dans la cas le plus général, sous pression atmosphérique, on
15 préfère que cette étape soit conduite à une température comprise entre 0°C et 200°C. De préférence, cette température de mise en œuvre est supérieure à 20°C, et elle est avantageusement inférieure à 180°C. Ainsi, cette température peut typiquement être comprise entre 40°C et 160°C.

Les exemples non limitatifs exposés ci-après illustrent le procédé de
20 l'invention.

EXEMPLES

25 Exemple 1 :

- Synthèse d'un poly(acide acrylique) terminé O-ethyl xanthate :

Dans un ballon bicol surmonté d'un réfrigérant, on introduit 7 g d'acide acrylique, 28 g d'éthanol, 2,02 g de S-ethylpropionyl O-ethyl xanthate et 0,48 g

d'azobisisobutyronitrile. Le mélange est porté à 70°C pendant 4 heures. Le polyacide acrylique obtenu a les caractéristiques suivantes : $M_n=2950$ g/mol, $M_w/M_n=1.19$.

- 5 M_n est la masse molaire moyenne en nombre. Elle est mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (CES) dans l'eau, avec un étalonnage relatif par du polyoxyde d'éthylène.

M_w/M_n est l'indice de polymolécularité (donné par CES). M_w est la masse molaire moyenne en poids.

10

- Réduction radicalaire du polyacide acrylique terminé O-éthyl xanthate :

A un échantillon de 20ml de solution du polyacide acrylique de l'exemple 1, 27,8 g de 2-propanol sont rajoutés. Le mélange est ensuite porté à 80°C. 0,37 g de peroxyde de dilauroyle sont introduits toutes les deux heures pendant 14 heures.

- 15 Puis, le système est maintenu en température pendant 3 heures supplémentaires. En fin de réaction, le produit brut réactionnel est analysé par CES dans l'eau. Par détection UV à 290 nm, longueur d'onde à laquelle le groupement $S(C=S)$ du xanthate absorbe très fortement, il est constaté une disparition totale du signal. Ceci est caractéristique de la réduction totale du bout
- 20 de chaîne xanthate.

Egalement, après purification de l'échantillon par extraction liquide-liquide (hexane/éther), l'analyse du polyacide acrylique purifié par RMN du proton et du carbone montre l'absence des signaux caractéristiques de l'extrémité xanthate.

25 **Exemple 2 :**

- Réduction radicalaire du polyacide acrylique terminé O-éthyl xanthate :

A un échantillon de 20ml de solution du polyacide acrylique dont la synthèse est décrite ci-dessus, 27,8 g de 2-propanol sont rajoutés. Le mélange est ensuite

30 porté à 80°C. 3,7 de percarbonate de p-di-t-butylcyclohexyle sont ensuite introduits, et la réaction est conduite à cette température pendant cinq heures. En

fin de réaction, le produit brut réactionnel est analysé par CES dans l'eau. Par détection UV à 290 nm, longueur d'onde à laquelle le groupement $S(C=S)$ du xanthate absorbe très fortement, il est constaté une disparition totale du signal. Ceci est caractéristique de la réduction totale du bout de chaîne xanthate.

- 5 Egalement, après purification de l'échantillon par extraction liquide-liquide (hexane/ether), l'analyse du polyacide acrylique purifié par RMN du proton et du carbone montre l'absence des signaux caractéristiques de l'extrémité xanthate.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un polymère, qui comprend une étape consistant à mettre en contact :

(A) au moins un polymère organique vivant présentant en bout de chaîne au moins une fonction réactivable dithiocarbonylée ou dithiophosphorylée ;

(B) au moins une source de radicaux libres ; et

(C) au moins un composé organique porteur d'un atome d'hydrogène labile.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la fonction réactivable dithiocarbonylée ou dithiophosphorylée présente en bout de chaîne sur le polymère (A) mis en œuvre est une fonction $-S(C=S)-R$ ou $-S(P=S)-R$, où R désigne :

(i) un groupement alkyle, halogénoalkyle, perfluoroalkyle, alcényle ou alcynyle, acyle, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou bien un cycle carboné ou un hétérocycle, ou une chaîne polymère ;

(ii) un radical $-OR^a$, dans lequel R^a désigne un groupement choisi parmi :

- un groupement alkyle, halogénoalkyle, perfluoroalkyle, alcényle, alcynyle, acyle, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou bien un cycle carboné ou un hétérocycle, ou bien une chaîne polymère ;

- un groupement $-CR^bR^cPO(OR^d)(OR^e)$, dans lequel :

- R^b et R^c représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupement perfluoroalkyle, un cycle carboné ou un hétérocycle, ou bien encore un groupement $-NO_2$, $-NCO$, $-CN$, ou un groupement choisi parmi les groupements de type $-R^f$, $-SO_3R^f$, $-OR^f$, $-SR^f$, $-NR^fR^g$, $-OOCR^f$, $-CONR^fR^g$, ou

-SO₃R^f, dans lesquels R^f et R^g désignent chacun, de façon indépendante, un groupement alkyle, alcényle, alcynyle, aryle, aryle, arylalkyle, arylalcényle, ou arylalcynyle ;

ou bien R^b et R^c forment ensemble avec le carbone auquel il sont rattachés, un groupement C=O ou C=S, ou bien un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle ; et

- R^d et R^e représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un radical répondant à l'une des définitions données ci-dessus pour le groupement R^f ;

ou bien R^d et R^e forment ensemble une chaîne hydrocarbonée comportant de 2 à 4 atome de carbone, éventuellement interrompue par un groupement -O-, -S-, ou -NR^h-, où R^h répond à l'une des définitions données ci-dessus pour le groupement R^f ;

(iii) un groupement -NRⁱR^j, où :

- Rⁱ et R^j représentent indépendamment l'un de l'autre un radical choisi parmi un groupement alkyle, halogénoalkyle, alcényle, alcynyle, acyle, ester, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou un cycle carboné; ou

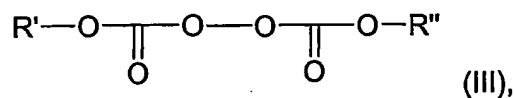
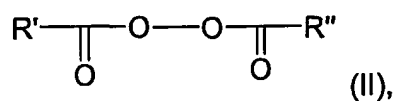
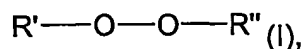
- Rⁱ et R^j forment ensemble une chaîne hydrocarbonée comportant de 2 à 4 atome de carbone, éventuellement interrompue par un groupement -O-, -S-, ou -NR^h-, où R^h répond à l'une des définitions données ci-dessus pour le groupement R^f, ladite chaîne hydrocarbonée formant avantageusement un cycle à 5 chaînons avec l'azote auquel sont rattachés Rⁱ et R^j,

les radicaux Rⁱ et R^j induisant de préférence un effet électroattracteur ou un effet de délocalisation vis-à-vis de la densité électronique de l'atome d'azote auquel ils sont liés.

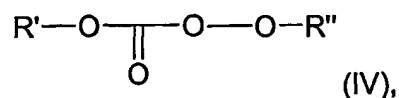
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère organique vivant (A) est un polymère issu d'un procédé mettant en œuvre une polymérisation radicalaire vivante utilisant au moins un agent de transfert réversible par addition-fragmentation, de type dithioester, xanthate, dithiocarbamate, thioether-thione, trithiocarbonate ou dithiophosphoroester.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le polymère (A) est issu d'un procédé de polymérisation ou de copolymérisation comportant au moins une étape de polymérisation radicalaire contrôlée mettant en œuvre un agent de transfert réversible par addition-fragmentation choisi parmi un xanthate, un dithiocarbamate ou un dithioester.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la source de radicaux libres (B) mise en œuvre comprend un peroxyde choisi parmi les composés répondant à l'une des formules (I) à (IV) suivantes :



et



dans lesquelles les groupements R' et R'', identiques ou différents, représentent des groupes alkyle, linéaire ou ramifié, aryle ou aralkyle, éventuellement substitués.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la source de radicaux libres (B) mise en oeuvre comprend un peroxyde choisi parmi le diisobutyryl peroxyde, cumyl peroxyneodecanoate, ter-amyl peroxyneodécanoate, di(2-ethylhexyl) peroxydicarbonate, tert-butyl peroxyneodécanoate, le dibutyl peroxydicarbonate, dicetyl peroxydicarbonate, dimyristyl peroxydicarbonate, tert-butyl peroxyneohéptanoate, tert-amyl peroxyphthalate, didecanoyle peroxyde, tert-amyl peroxy-2-ethylhexanoate, tert-butyl peroxyisobutyrate, 1,4-di(tert-butylperoxycarbo)cyclohexane, tert-butyl peroxyacétate, tert-butyl peroxybenzoate, di-tert-amyl peroxyde, tert-butyl cumyl peroxyde, le peroxyde de bis-tertiobutyl, le peroxyde de dicumyl, le peroxyde de dilauroyle et le di(4-tert-butylcyclohexyl)peroxydicarbonate.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la source de radicaux libres (B) est introduite en une quantité telle que la quantité de radicaux libres qu'elle est susceptible de libérer est comprise entre 50 et 200 % en mole par rapport à la quantité totale molaire de fonctions dithiocarbonylées ou dithiophosphorylées portées par l'ensemble des polymères organiques vivants (A) mis en oeuvre.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le composé organique (C), porteur d'un hydrogène labile, est choisi parmi :

-les alcools secondaires de formule $(\text{HO})\text{CH}(\text{R}^{\text{I}})(\text{R}^{\text{II}})$,

-les mercaptans de formule $\text{R}^{\text{III}}\text{SH}$,

-les phosphites de formule $(\text{O}=\text{P})(\text{OR}^{\text{IV}})(\text{OR}^{\text{V}})$,

-les silanes de formule $\text{R}^{\text{VI}}\text{R}^{\text{VII}}\text{R}^{\text{VIII}}\text{SiH}$,

ou

-les acétals de formule $\text{R}^{\text{IX}}\text{CH}(\text{OR}^{\text{X}})(\text{OR}^{\text{XI}})$,

où les groupements R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V , R^{VI} , R^{VII} , R^{VIII} , R^X , R^X et R^{XI} représentent chacun, de façon indépendante, un radical alkyle, cycloalkyle, alcoxy, alcène, acyle, aryle, aralkyle, aralcényle ou aralcynyle, ces radicaux pouvant être éventuellement substitués.

5 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le composé (C) est mis en œuvre à raison de 1 à 50000 équivalents molaires, et de préférence de 2 à 10000 équivalents molaires par rapport au polymère (A).

10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'étape de mise en contact du polymère vivant (A), de la source de radicaux libres (B) et du composé organique porteur de l'hydrogène labile (C) est conduite à une température comprise entre 0°C et +200°C.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/01537

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F8/00 C08F2/38 C08C19/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C08C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 849 282 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 24 June 1998 (1998-06-24) page 4, line 6 - line 19; claims 1-13 ---	1
P,A	WO 01 42312 A (RHODIA CHIMIE) 14 June 2001 (2001-06-14) claims 1-26 ---	1
A	FR 2 794 464 A (RHODIA CHIMIE) 8 December 2000 (2000-12-08) cited in the application claims 1-12 ---	1
A	WO 00 20465 A (THE UNIVERSITY OF AKRON) 13 April 2000 (2000-04-13) claims 1-19 --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 August 2002

Date of mailing of the international search report

30/08/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/01537

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 084 882 A (BORG-WARNER CHEMICALS INC.) 3 August 1983 (1983-08-03) page 4, line 1 -page 5, line 24; claims 1-9 ---	1
A	EP 0 189 672 A (TOA NENRYO KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 6 August 1986 (1986-08-06) claims 1-21 ---	1
A	EP 0 243 124 A (TOA NENRYO KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 28 October 1987 (1987-10-28) claims 1-16 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In ternational Application No

PCT/FR 02/01537

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 849282	A	24-06-1998	EP 0849282 A2	24-06-1998
			JP 10182733 A	07-07-1998
			US 6127327 A	03-10-2000
WO 0142312	A	14-06-2001	FR 2802208 A1	15-06-2001
			AU 2685401 A	18-06-2001
			WO 0142312 A1	14-06-2001
FR 2794464	A	08-12-2000	FR 2794464 A1	08-12-2000
WO 0020465	A	13-04-2000	US 2002016424 A1	07-02-2002
			AU 1201500 A	26-04-2000
			WO 0020465 A1	13-04-2000
EP 84882	A	03-08-1983	CA 1227598 A1	29-09-1987
			EP 0084882 A1	03-08-1983
			JP 58129003 A	01-08-1983
EP 189672	A	06-08-1986	JP 1857077 C	07-07-1994
			JP 5079089 B	01-11-1993
			JP 61151203 A	09-07-1986
			AU 598451 B2	28-06-1990
			AU 5166885 A	03-07-1986
			CA 1313723 A1	16-02-1993
			DE 3587040 D1	11-03-1993
			DE 3587040 T2	13-05-1993
			EP 0189672 A2	06-08-1986
			US 4912170 A	27-03-1990
EP 243124	A	28-10-1987	JP 62246905 A	28-10-1987
			CA 1275519 A1	23-10-1990
			DE 3761978 D1	26-04-1990
			EP 0243124 A2	28-10-1987
			US 4704438 A	03-11-1987

De l'Inde Internationale No

PCT/FR 02/01537

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08F8/00 C08F2/38 C08C19/30

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F C08C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 849 282 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 24 juin 1998 (1998-06-24) page 4, ligne 6 - ligne 19; revendications 1-13 ---	1
P,A	WO 01 42312 A (RHODIA CHIMIE) 14 juin 2001 (2001-06-14) revendications 1-26 ---	1
A	FR 2 794 464 A (RHODIA CHIMIE) 8 décembre 2000 (2000-12-08) cité dans la demande revendications 1-12 ---	1
A	WO 00 20465 A (THE UNIVERSITY OF AKRON) 13 avril 2000 (2000-04-13) revendications 1-19 ---	1

-/--

X Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Y Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

***A** document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

'O' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 août 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/08/2002

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Permentier, W

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D nde Internationale No

PCT/FR 02/01537

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 084 882 A (BORG-WARNER CHEMICALS INC.) 3 août 1983 (1983-08-03) page 4, ligne 1 -page 5, ligne 24; revendications 1-9 -----	1
A	EP 0 189 672 A (TOA NENRYO KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 6 août 1986 (1986-08-06) revendications 1-21 -----	1
A	EP 0 243 124 A (TOA NENRYO KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 28 octobre 1987 (1987-10-28) revendications 1-16 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De n de Internationale No

PCT/FR 02/01537

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 849282	A	24-06-1998	EP 0849282 A2	24-06-1998
			JP 10182733 A	07-07-1998
			US 6127327 A	03-10-2000
WO 0142312	A	14-06-2001	FR 2802208 A1	15-06-2001
			AU 2685401 A	18-06-2001
			WO 0142312 A1	14-06-2001
FR 2794464	A	08-12-2000	FR 2794464 A1	08-12-2000
WO 0020465	A	13-04-2000	US 2002016424 A1	07-02-2002
			AU 1201500 A	26-04-2000
			WO 0020465 A1	13-04-2000
EP 84882	A	03-08-1983	CA 1227598 A1	29-09-1987
			EP 0084882 A1	03-08-1983
			JP 58129003 A	01-08-1983
EP 189672	A	06-08-1986	JP 1857077 C	07-07-1994
			JP 5079089 B	01-11-1993
			JP 61151203 A	09-07-1986
			AU 598451 B2	28-06-1990
			AU 5166885 A	03-07-1986
			CA 1313723 A1	16-02-1993
			DE 3587040 D1	11-03-1993
			DE 3587040 T2	13-05-1993
			EP 0189672 A2	06-08-1986
			US 4912170 A	27-03-1990
EP 243124	A	28-10-1987	JP 62246905 A	28-10-1987
			CA 1275519 A1	23-10-1990
			DE 3761978 D1	26-04-1990
			EP 0243124 A2	28-10-1987
			US 4704438 A	03-11-1987

THIS PAGE BLANK (USPTO)